

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – Физика конденсированного состояния вещества
Кафедра – Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Моделирование процессов радиационного и термостимулированного газовыделения водорода из Zr, Ni, Ti, Pd

УДК 669-413:669.788.019.24

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Чжан Хунжу		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Проф. каф. ОФ	Тюрин Ю. И.	д.ф.-м.н. профессор		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Т. Г.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Ю.М.	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой	Лидер А. М.	к.ф.-м.н.		

Томск – 2017 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

по основной образовательной программе высшего профессионального образования,
направление подготовки Физика конденсированного состояния вещества,
квалификация - магистер

Код результата	Результат обучения (компетенции выпускника)
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>	
P1	Способен самостоятельно приобретать новые знания, использовать современные образовательные и информационные технологии, совершенствовать и развивать свой профессиональный уровень, поддерживать здоровый образ жизни
P2	Способен к поиску, обработке и интерпретации с использованием современных информационных технологий данных, необходимых для формирования суждений по соответствующим социальным, научным и этическим проблемам как в коллективе, так и индивидуально (на родном и иностранном языке)
P3	Способен критически переосмысливать свой накопленный социальный и профессиональный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, следовать этическим и правовым нормам и нести ответственность за последствия своей инженерной деятельности
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P4	Способен к овладению и применению базовых знаний в области естественных наук и математики для решения профессиональных задач, к усвоению основных педагогических моделей, форм и приемов педагогического воздействия на личность; закономерностей педагогического мастерства
P5	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, экспериментальные методы исследования конденсированного состояния вещества, методы анализа поверхности твердых тел и тонких пленок
P6	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, современную электронику в электрофизических и плазменных установках, а также учесть взаимодействие излучения и плазмы с веществом, современные достижения водородной энергетики и плазменных технологий
P7	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, базовые естественнонаучные и математические знания, методы исследования в области профессиональной деятельности, при получении и исследовании материалов атомной промышленности и наноматериалов
P8	Способен понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, к применению на практике полученных знаний при обработке, анализе и синтезе

	полученных физических данных в соответствии с профилем профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности
P9	Способен понимать и использовать на практике теоретические основы планирования и организации физических исследований, представлять результаты и применять на практике методы управления в сфере природопользования
P10	Способен формировать суждения о значении и последствиях своей профессиональной деятельности с учетом социальных, правовых, этических и природоохранных аспектов, при необходимости применить ресурсо- и энергосберегающие технологии

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – Физика конденсированного состояния вещества
Кафедра – Общей физики

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Лидер А.М.
(Подпись) _____ (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Чжан Хунжу

Тема работы:

Моделирование процессов радиационного и термостимулированного газовыделения
водорода из металлов

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<ol style="list-style-type: none">1. Модели процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из Pd, Zr, Nb, Ni, Ti;2. Методики изучения десорбции водорода в вакуум в режиме программируемого нагрева и облучения электронами из металлов Pd, Zr, Nb, Ni, Ti насыщенных водородом методом Сивертса, электролитически и из водородной плазмы;3. Установки для изучения термостимулированного выхода водорода из металлов.
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных</i></p>	<ol style="list-style-type: none">1. Составление обзора по теме «Изучение и моделирование нестационарных процессов диффузии водорода в металлах»;2. Экспериментальное изучение термостимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева;3. Исследование выхода водорода из металлов под действием электронного пучка в допороговой области;

разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).	<p>4. Аналитическое и численное моделирование процессов выхода водорода в вакуум из насыщенных водородом металлических образцов в условиях их нагрева по линейному закону и выбор оптимальных условий и методик проведения экспериментов;</p> <p>5. Поиск соотношений связывающих энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов диффузии и распада гидридов с положением температурного максимума, толщиной образца, скоростью нагрева, шириной линий и положением точек перегиба на спектрах ТСГВ;</p> <p>6. Сопоставление возможностей методов численного и аналитического моделирования для изучения диффузионных процессов в плоских металлических образцах различной толщины.</p>
---	---

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Т. Г.
Социальная ответственность	Федорчук Ю.М.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Проф. каф. ОФ	Тюрин Ю. И.	д.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Чжан Хунжу		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Чжан Хунжу

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Определение стоимости ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых информационных и человеческих</i>
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Знакомство и отбор норм и нормативов расходования ресурсов</i>
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Знакомство с системой налогообложения, со ставками налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НИ</i>
<i>2. Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Планирование процесса управления НИ: структура и график проведения, бюджет.</i>
<i>3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Определение ресурсной, финансовой, экономической составляющей</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<ol style="list-style-type: none"> <i>1. Оценка конкурентоспособности технических решений</i> <i>2. Матрица SWOT</i> <i>3. Альтернативы проведения НИ</i> <i>4. График проведения и бюджет НИ</i> <i>5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i> 	
--	--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Т. Г.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Чжан Хунжу		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Чжан Хунжу

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения) – опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) – негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу) – чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера) 	<p>Работа проводилась в лаборатории второго этажа в третьем корпусе Национального исследовательского Томского политехнического университета. Технический процесс заключается в насыщении водородом металлов с помощью автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller, электролитическим и плазменным методами.</p> <p>В процессе возникли следующие вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. отклонение показателей микроклимата в помещении 2. превышение уровней шума; 3. превышение уровней электромагнитных и ионизирующих излучений 4. недостаточная освещенность рабочей зоны; и опасный фактор – электрический ток. <p>В работе возникают отходы спирта, которые могут вызвать загрязнение гидросферы.</p> <p>Возможно, возникают пожар и взрыв газовых баллонов, и пожар в процессе работы.</p>
<p>2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</p>	<p>ГОСТ и СанПиН</p>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства) 	<p>В связи с работой насоса в лаборатории возникло превышение уровней шума. По санитарным нормам, допустимым уровнем шума принято считать: 55 децибел (дБ) в дневное время и 40 децибел (дБ) ночью. Одним из средств защита от шума балансировка вращающихся деталей, уменьшение зазоров в зацеплениях механических передач, применение соответствующей смазки.</p>
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); 	<p>Действие электрического тока на живую ткань носит разносторонний и своеобразный характер. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый неотпускающий ток составляет 50 Гц (6–16мА). Основные коллективные способы и средства электрозащиты: изоляция токопроводящих частей (проводов) и ее непрерывный контроль; установка оградительных устройств. Индивидуальные основные изолирующие электрозащитные средства способны</p>

<ul style="list-style-type: none"> – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения) 	длительно выдерживать рабочее напряжение электроустановок.
<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>В процессе выполнения работы могут возникать отходы спирта, которые могут вызвать загрязнение гидросферы. Спирт используют для подготовки образцов углеродного материала. После этого процесса, в растворе спирта могут существовать аморфы углерода и наноуглерод. Для охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения и истощения, можно обработать отходы спирта методом дистилляции. Полученный спирт после процесса дистилляции можно использовать повторно.</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий 	<p>В связи с использованием водорода в процессе выполнения работы насыщения водородом углеродного материала, содержащего нанотрубки, существуют опасности пожар и взрыв. Чтобы избежать опасности необходимы следующие мероприятия: 1) создание запасов средств индивидуальной защиты и поддержание их в готовности; 2) наличие и поддержание в постоянной готовности системы общего оперативного и локального оповещения и информации о пожаре и взрыве; 3) проектирование, размещение, строительство и эксплуатация объектов инфраструктуры, в том числе и потенциально опасных.</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Организационные мероприятия обеспечения безопасности. 2. Особенности законодательного регулирования проектных решений. 3. Привести перечень ГОСТ СНиПов использованных в работе

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Ю.М.	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Чжан Хунжу		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ОБЗОР НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ51	Чжан Хунжу

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Исходные данные к разделу «Обзор на иностранном языке»:

1. *Introduction;*
2. *Research methods and equipment;*
3. *Mechanisms of hydrogen migration under the effect of ionizing radiation;*
4. *The model of radiation-stimulated diffusion and desorption;*
5. *Numerical methods for solving equations (Finite-difference method);*
6. *Experimental and calculation results;*
7. *Conclusion.*

Перечень графического материала:

1. *Functional diagram of the setup for the research;*
2. *Apparatus for the study of radiation-stimulated outgassing;*
3. *Energy schematic diagram for radiation-stimulated releases of H₂ (D₂) from metal surface;*
4. *Activation energy of the atom H diffusion and diffusion coefficient H;*
5. *Simulation results of the diffusion of hydrogen;*
6. *Experimental and calculated results thermally outgassing.*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Емельянов И.Л.	к.с.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ51	Чжан Хунжу		

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – Физика конденсированного состояния вещества
Кафедра – Общей физики
Уровень образования – Магистр
Период выполнения – весенний семестр 2016/2017 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация (бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)
--

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	11.06.2017
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
08.05.2017	Обзор литературы	20
20.05.2017	Объект и методы исследования	25
25.05.2017	Расчет и аналитический анализ	25
15.05.2017	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
16.05.2017	Социальная ответственность	15

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Проф. каф. ОФ	Тюрин Ю. И.	д.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М.	К.ф.-м.н.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа 164 с., 44 рис., 26 табл., 51 источника.

Ключевые слова: Hydrogen, Metals, Condensed matter, Radiation-induced transfer, Non-equilibrium release, Plasma.

Объектом исследования являются насыщенные водородом плоские металлические образцы Pd, Zr, Nb, Ni различной толщины в условиях их термического нагрева по линейному закону и нагрева по линейному закону пучком электронов в допороговой области.

Цель работы – Экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов различной толщины при термическом и радиационном нагреве. Сопоставление результатов численного и аналитического моделирования с экспериментом и выбор оптимальных условий и методик проведения экспериментов.

В работе изложены результаты изучения и моделирования процессов выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов различной толщины при термическом и радиационном нагреве.

В результате исследования было установлено, что:

1. Электролитическое наводороживание позволят добиться концентрации ионов водорода на катоде, эквивалентной давлению в сотни атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при атмосферном давлении. Электролитической насыщение проводилось в 1- 0,1M растворе H_2SO_4 в течение 2-48 часов при плотности тока 0,02-0.5 А/см² и нормальных условиях;

2. Электролитическое наводороживание при малых токах способствует более равномерному распределению водорода в объеме образца и может быть использовано при исследовании выхода водорода лимитированного процессами диффузии;

3. Метод Сиверта способствует образованию гидридных фаз в металлах и предпочтителен при исследовании высокотемпературных стадий выхода водорода, связанных с разложением гидридов и последующем диффузионным выходом водорода;

4. Плазменные методы насыщения обеспечивают наибольшую чистоту поверхности металлов и могут быть использованы при изучении вклада рекомбинационных и десорбционных процессов в удалении водорода из металлов;

5. Метод программируемого термогазовыделения водорода в условиях линейного нагрева плоских металлических образцов представляет удобный способ определения энергий активации, предэкспоненциальных множителей диффузионных, десорбционных и процессов разложения гидридов для тонких образцов;

6. Для полубесконечного образца, толщиной превосходящей длину диффузионного смещения распределение концентрации и определяется начальным распределением водорода;

7. Получены соотношения, связывающие энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов диффузии и распада гидридов с положением температурного максимума, толщиной образца, скоростью нагрева, шириной линий и положением точек перегиба на спектрах ТСГВ;

8. Получены экспериментальные результаты о радиационно-стимулированном (РСГВ) водорода под действием пучка электронов в допороговой области из Pd, Zr, Nb, Ni, Ti.

Степень внедрения: данные апробированы на международной конференции и в конкурсе докладов. По результатам работы опубликовано 1 статья в научных журналах, 1 статья в сборниках трудов конференций.

Содержание

Введение	16
1. Состояние водорода в металлах.....	18
1.1 Абсорбция водорода в металле	19
1.2 Диффузия водорода в металле.....	22
1.3 Система металл-водород	23
1.3.1 Диаграмма фазовых состояний в системе Zr-H.....	28
1.3.2 Абсорбция водорода цирконием.....	30
2. Методы исследования и эксперименты.....	32
2.1 Методы наводороживания	32
2.1.1 Насыщение водородом из газовой фазы при нагревании (по методу сивертса)	32
2.1.2 Электролитическое насыщение водородом	36
2.1.3. Насыщение металлов водородом в водородной ВЧ плазме.....	37
2.2. Термо- и радиационно-стимулированное газовыделение	38
2.2.1 Влияние температуры на десорбцию водорода.....	39
2.2.2 Радиационно-стимулированная десорбция.....	41
2.2.3 Установка для изучения термо- и радиационно-стимулированного газовыделения	43
2.3 Эксперименты и аналитическое моделирование.....	47
3. Освоение методов численного решения уравнений диффузии	58
3.1 Моделирование процессов термогазовыделения	58
3.1.1 Уравнение диффузии водорода в металлах	58
3.1.2 Численные методы решения уравнения	59
3.1.3 Решение системы кинетических уравнений совместно с уравнением диффузии	60
3.2 Конечно-разностный метод	61
3.3 Блок-схема программы.....	67
3.4 Результаты и обсуждение.....	69

Приложение	78
Заключение	83
Список литературы	85
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	90
Введение.....	90
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	91
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	91
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений.....	92
4.1.3 SWOT-анализ	94
4.2 Планирование научно-исследовательских работ	97
4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	97
4.2.2 Оценка готовности проекта к коммерциализации	98
4.2.3 Определение трудоемкости выполнения работ.....	100
4.2.4 Разработка графика проведения научного исследования.....	101
4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	105
4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	107
4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	108
4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы	109
4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	111
4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	112
4.3.6 Накладные расходы	112
4.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	113
4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	114
4.4.1 Оценка абсолютной эффективности исследования.....	114
4.4.2 Оценка сравнительной эффективности исследования.....	119
Выводы	121
5. Социальная ответственность	123

Введение.....	123
5.1 Техника безопасности.....	124
5.1.1 Микроклимат.....	124
5.1.2 Электромагнитное излучение.....	125
5.1.3 Шум.....	127
5.1.4 Освещенность.....	128
5.1.5 Электробезопасность.....	131
5.1.6 Пожар взрывоопасность.....	133
5.2 Организационные мероприятия обеспечения безопасности.....	136
5.3 Охрана окружающей среды.....	137
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	137
5.5 Перечень законодательного документа.....	138
Выводы.....	140
6. Обзор на иностранном языке.....	141
Introduction.....	141
6.1 Research methods and equipment.....	143
6.2 Mechanisms of hydrogen migration under the effect of ionizing radiation	145
6.3 The model of radiation-stimulated diffusion and desorption.....	151
6.4 Numerical methods for solving equations (Finite-difference method).....	153
6.5 Experimental and calculation results.....	157
Conclusion.....	164

Введение

В металлах и сплавах водород, растворяясь в ходе, плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов (водородная хрупкость), приводящих к разрушению изделий.

Помимо этого, в настоящее время сплавы циркония широко используются в качестве топливных стержней в водо-водяных реакторах [1]. Сплавы на основе циркония являются конструкционным материалом важнейших элементов активных зон легководных энергетических реакторов как с теплоносителем – водой под давлением (ВВЭР, PWR), так и кипящих (РБМК, ВВР). При давлении 150 атм. и температуре 343 °С, вода разделяется на водород и кислород. При данных условиях водород способен диффундировать внутрь циркониевого сплава. Внутри циркониевого сплава водород может находиться в виде твердого раствора до наступления предела растворимости. Растворяясь в металле, водород является одной из причин появления дефектов, ухудшающих свойства материала. Водород, количество которого превышает растворимость, может образовать с цирконием химическую связь – гидрид циркония. Из-за меньшей плотности и большей хрупкости, гидрид приводит к разрушению целостности зерна Zr. Из-за увеличенного объёма, гидрид циркония становится источником хрупкой трещины. В результате водородного охрупчивания возможно разрушение ТВЭЛов [2].

Изучение аккумулирующих свойств внутренней водородной атмосферы требует достаточно подробного экспериментального анализа процессов равновесного и неравновесного энергомассообмена в системах водород–металл, в том числе при радиационной и термической стимуляции [3].

Термостимулированный выход атомарного водорода из металлов существенным образом определяется состоянием поверхности металлов. Для получения воспроизводимых и физически значимых результатов важно отработать методики подготовки поверхности образцов для изучения процессов

термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов. Важно также знать, как различные способы введения водорода в металлы и воздействие на металлы излучения в допороговой области влияют на процессы выхода водорода из металлов.

Цель работы:

Экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов различной толщины при термическом и радиационном нагреве. Сопоставление результатов численного и аналитического моделирования с экспериментом и выбор оптимальных условий и методик проведения экспериментов.

Задачи:

1. Насыщение водородом металлов методом Сиверта, электролитически и из водородной плазмы в безэлектродном вч разряде;
2. Экспериментальное изучение термостимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева;
3. Исследование стимуляции выхода водорода из металла под действием электронного пучка в допороговой области;
4. Аналитическое и численное моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов в условиях их нагрева по линейному закону и выбор оптимальных условий и методик проведения экспериментов;
5. Поиск соотношений связывающих энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов диффузии и распада гидридов с положением температурного максимума, толщиной образца, скоростью нагрева, шириной линий и положением точек перегиба на спектрах ТСГВ;
6. Сопоставление возможностей методов численного и аналитического моделирования для изучения диффузионных процессов в плоских металлических образцах различной толщины.

1. Состояние водорода в металлах

Водород, попадающий в металл в условиях плавки и разлива, а также химических, электрохимических и газоразрядных процессов является одной из основных причин возникновения в нем таких дефектов как раковины, пузыри, трещины. Одним из самых серьезных последствий наличия водорода в металлах являются также флокены, вопрос о механизме образования которых и мерах борьбы с ними до сих пор недостаточно исследован.

Однако и в отсутствие этих макроскопических дефектов водород вызывает заметное ухудшение пластических свойств металла (водородная хрупкость), приводящее нередко к разрушению изделий, работающих в условиях больших (длительных или знакопеременных) приложенных нагрузках.

Естественно, что для разработки эффективных мер удаления водорода из металлических изделий (или предупреждения их газонасыщения), а следовательно, и для улучшения их эксплуатационных свойств необходимо располагать надежной качественной и количественной информацией о температурно-концентрационных зависимостях коэффициентов диффузии, растворимости и проникновения водорода в металлы.

Как известно, параметры, характеризующие поведение водорода в металлах, сильно зависят от природы металла, степени его чистоты, количества и вида легирующих элементов, наличия напряжений, макро- и микродефектов и ряда других факторов, часть из которых можно контролировать лишь приближенно [4]. Именно этим, по-видимому, объясняется разноречивость сведений, имеющих в литературе, о свойствах растворенного в металлах водорода, а также о зависимости его легкоподвижной и захваченной в «ловушки» доли от внешних параметров и состава металла.

Металлы, абсорбирующие водород в эндотермических реакциях (алюминий, магний, медь, железо и др.), не образуют с водородом гидридов, а в экзотермических (титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал), образуют [5]. Наибольшее количество водорода поглощают переходные металлы III группы.

При увеличении номера группы общее количество водорода, поглощаемого металлами, уменьшается [6].

Если же металл граничит с электролитом или газоразрядной плазмой, то описанные взаимодействия усложняются специфическими процессами обмена электронами и формированием электрических полей с большими градиентами потенциала [7,8].

Первые теоретические исследования растворимости атомов водорода были приведены в работах Кривоглаза [9]. Дальнейшие исследования растворимости примеси в упорядочивающихся сплавах проводились в целом ряде работ [6-8, 10-15].

В [10,49,50] проводилось теоретическое исследование растворимости примесей внедрения в переходных металлах и сплавах, содержащих атомы переходных элементов. При этом учитывалось влияние внедренных атомов на величину объемного взаимодействия между атомами матрицы, частотный спектр их колебаний, распределение электронов и плотность состояний на поверхности ферми растворителя. Описание процессов растворения примесей проводили в рамках молекулярно-кинетических представлений, а также с учетом электронного строения атомов растворителя и растворяемого вещества.

1.1 Абсорбция водорода в металле

Под абсорбцией (растворением, поглощением, окклюзией) водорода металлом обычно подразумевается переход водорода из H_2 в металл. Под термином абсорбированный водород понимается весь поглощенный водород, находящийся как в твердом растворе, так и в гидридах. Растворимость – предельное содержание водорода в твердом растворе. Водородная ёмкость – предельное количество водорода, которое способен поглотить рассматриваемый металл.

Процесс абсорбции водорода включает несколько стадий:

1. приход молекулярного водорода к поверхности;
2. накопление молекул водорода на поверхности и их диссоциация

(физическая адсорбция, диссоциация и химическая адсорбция (хемосорбция) молекул водорода);

3. перераспределение атомов водорода по объему (диффузия);
4. образование гидридов по достижении предела растворимости водорода в гидридообразующих металлах, к которым относится и цирконий.

Основные реакции на поверхности газ/металл представлены на рис. 1.

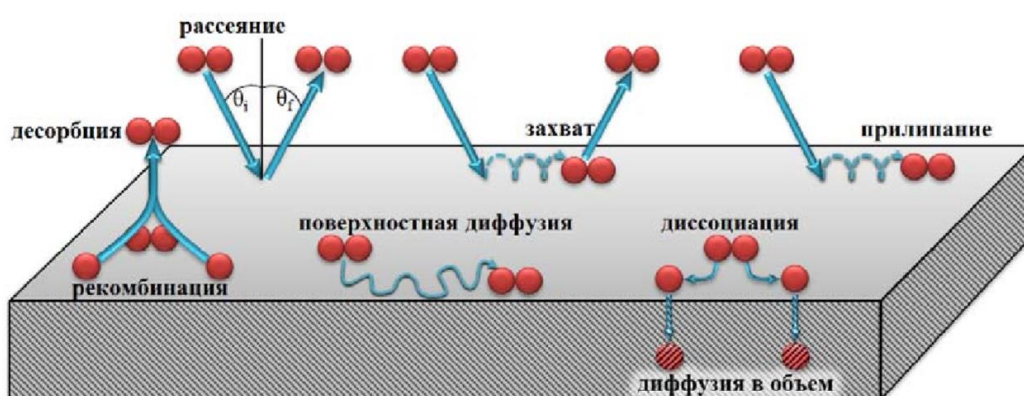
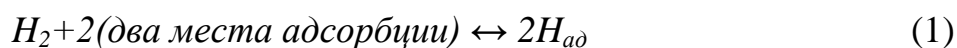


Рис. 1. Реакции на поверхности газ.поверхность.

Реакция адсорбции:



Следует отметить, что не существует особых сил, вызывающих адсорбцию [16]. Адсорбция молекул водорода на поверхности твердого тела происходит за счет сил притяжения молекул водорода поверхностными атомами адсорбента. Молекулы газа могут адсорбироваться на поверхности как за счет физической, так и химической адсорбции. Физическая адсорбция основана на взаимодействии Ван-дер-Ваальса между молекулярным водородом и атомами адсорбента. В этом процессе молекула водорода взаимодействует с несколькими атомами адсорбента. Потенциальная энергия молекулы имеет минимум приблизительно на расстоянии в один радиус молекулы адсорбата (0,2 нм) [17]. Энергия физической адсорбции обычно отрицательна, её величина не превышает -20 кДж/моль Н (-0,2 эВ). Для многих металлов энергия физической адсорбции близка к -5 кДж/моль Н (-0,05 эВ) [17]. Поскольку взаимодействие слабое,

значительная физическая адсорбция имеет место только при низких температурах ($<273\text{ K}$) [18], [19].

Следующая ступень в реакции взаимодействия металл-водород (М-Н) – молекула водорода диссоциирует, и атомарный водород преодолевает энергетический барьер. Этот процесс называется хемосорбцией, его энергия обычно отрицательная, её значение от -20 до -400 кДж/моль Н. Для многих металлов и углерода энергия хемосорбции близка к -50 кДж/моль Н [17].

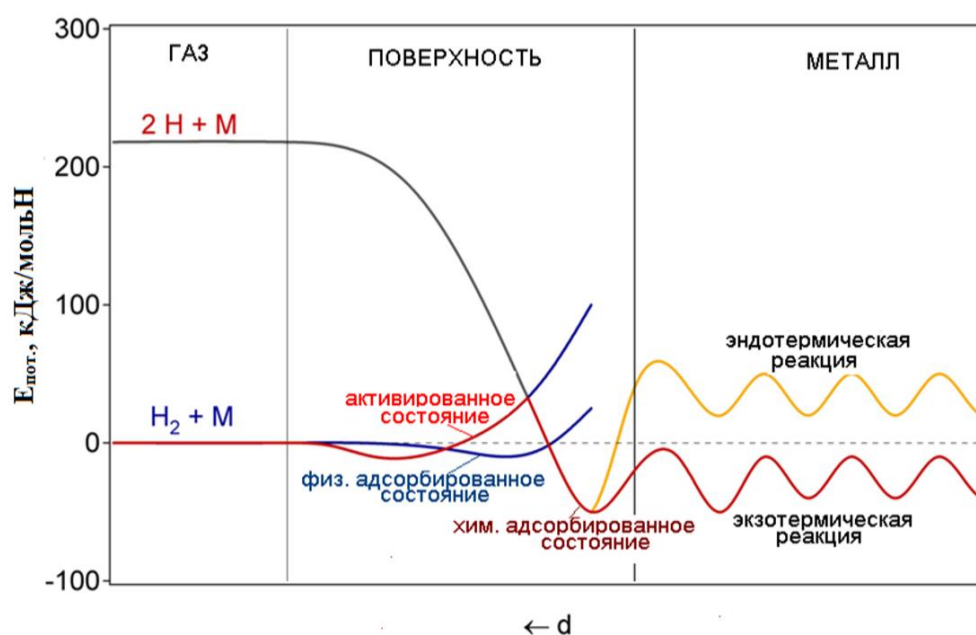


Рис. 2. Схематическое представление реакций и потенциальной энергии молекулярного водорода, а также реакций и потенциальной энергии атомарного водорода с атомами металла. При физической адсорбции взаимодействие обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. До диффузии в объем H_2 диссоциирует с образованием адсорбированного состояния атома Н [17], [20].

После диссоциации и преодоления энергетического барьера атомы водорода диффундируют в объем.

Схематическое представление потенциальной энергии молекулярного водорода, а также реакций взаимодействия молекулярного и атомарного водорода с атомами металла показано на рис. 2 [20].

Цирконий относится к металлам с очень активной химической

адсорбцией [21, 22]. Naito [22] по кинетическим параметрам адсорбции водорода определил, что энергия адсорбции водорода на поликристаллическом α -Zr равна -2,84 эВ; сила связи атомов подповерхностного слоя с их окружением лишь слегка отличается от силы связи поверхностных атомов (различие в энергии связи составляет всего 0,06 эВ); энергия активации для адсорбции атомов водорода равна 0,02 эВ, и энергия активации диффузии атомов водорода в объем равна 0,475 эВ. Согласно полученным результатам, водород легко проникает в цирконий, и процесс адсорбции водорода цирконием контролируется объемной диффузией атомов водорода. По теоретическим оценкам, проведенным в работе [23], энтальпия хемосорбции водорода на цирконии, как в тетраэдрических, так и в октаэдрических пустотах для двух поверхностных слоев равна -3,00 эВ

1.2 Диффузия водорода в металле

Отличительными особенностями диффузии водорода от диффузии других атомов внедрения, например азота, углерода, кислорода и т. д., являются, во-первых, исключительно малая энергия активации и, во-вторых, квантовый характер диффузии, проявляющийся в широком интервале температур вплоть до комнатной [24]. Так, при сверхнизких температурах возможен только квантовый механизм диффузии, заключающийся в подбарьерном, квантовом туннелировании атомов водорода между двумя междоузлиями. С повышением температуры переходы осуществляются с участием колебаний кристаллической решетки (фононов) – так называемые некогерентные переходы. При этом в отличие от зонного, когерентного движения атомов водорода коэффициент диффузии приобретает аррениусовскую зависимость, в которой квантовость процесса диффузии проявляется в необычных изотопических зависимостях предэкспоненциального множителя и энергии активации. При более высоких температурах реализуется классический механизм перескока атомов через барьер (надбарьерный скачок).

Согласно установившемуся мнению, диффузия водорода в металлах происходит в атомном состоянии [25].

При перескоке атомов через барьер температурная зависимость коэффициента диффузии атомов (молекул) газа описывается уравнением Аррениуса [26]:

$$D = D_0 \exp(-E/kT)$$

где D_0 –предэкспоненциальный множитель в коэффициенте диффузии атомов (молекул) газа в рассматриваемом материале, E – энергия активации, k – постоянная Больцмана, ($k = 8,617 \cdot 10^{-5}$ эВ·К⁻¹).

Отношение скоростей диффузии атомов (молекул) газа обратно пропорционально корню квадратному от отношения их масс (закон Грэма (1828)):

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Диффузионная подвижность атомов легирующих элементов повышается с уменьшением их радиуса [27].

1.3 Система металл-водород

Водород в металлах, как правило, присутствует в больших концентрациях и может образовывать соединения типа гидридов, взаимодействовать с точечными, линейными, двумерными и трехмерными дефектами, определяя механические, электрические и радиационные свойства материалов.

Образование в металлах гидридов при насыщении их водородом изменяет электронные и фононные спектры, параметры электрон-фононных взаимодействий и тем самым сказывается на прочностных и электрофизических свойствах. Так, гидрогенизация никеля приводит к уменьшению модуля Юнга и возрастанию упругих деформаций. При этом водород в никеле может существовать в трех фазах, две из которых являются кристаллическими, а одна - газообразной. Водородное охрупчивание связано с захватом водорода в поры в сильно деформированных областях вокруг устьев трещин, дислокаций, в целом ряде мест, где его влияние может снижать механическую прочность материала.

Водород в решетке металла присутствует в устойчивом атомарном состоянии; E_{cb} (H-H) – энергии взаимодействия атомов H в металлах одной группы близки. Например, в сплавах $Nb_{1-V}M_V$ с ОЦК. – решеткой E_{cb} (H-H) уменьшается с ростом 1-V.

Атомарный водород сильно взаимодействует с вакансиями, приводя к образованию в кристаллической решетке матрицы петель вакансионного типа. Введение водорода в облученные образцы соответствует также коагуляции вакансий в поры. В порах атомарный водород рекомбинирует в молекулы H_2 , неспособные выйти из пор, что приводит к росту микронапряжений в решетке. Например, в безэлектролитически осажденной меди водород кластеризуется в микропорах с давлением 700 атм. Эти кластеры отвечают за охрупчивание меди. Отжиг и удаление H_2 достигаются прогревом при 150 °С, что приводит к повышению пластичности материалов. Энергии связи атомов H с вакансиями в металлах составляют десятые доли электронвольт (H- V_c в Ni: 0,6 эВ). Газонаполненные поры, в свою очередь, взаимодействуют с дислокационными петлями. За счет различия в концентрациях вакансий на порах и дислокационных петлях возникают деформационные потоки, уравнивающие вакансионные потенциалы в комплексах пора-газ. Размеры дислокационных петель вакансионного типа при контакте с порой увеличиваются, а давление газа в порах уменьшается.

Кластеризация вакансий в поры наблюдается в Pt, Al, Au и других материалах. В порах Cu, Ag, Au содержится водород. Размеры пор несколько тысяч ангстрем. Вокруг пор могут выталкиваться дислокационные петли. Водород способствует объединению бивакансий в большие кластеры. Ион H^+ , войдя в бивакансию, делает ее подвижной, способствуя образованию тетраэдров или пор микроскопических размеров.

После отжига Cu с водородом получились газовые пузырьки $3 \cdot 10^{-1} \%$, $d \sim 3000 \text{ \AA}$; вокруг пузырька – густая сеть дислокаций. Плотность пузырьков $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$, давление внутри пузырьков $\sim 10^3 - 2 \cdot 10^3 \text{ атм}$. При повышении температуры газовые пузырьки должны растворяться. Однако при термоциклировании Al

поры растут непрерывно.

В сталях и железе водород захватывается в поры. Облучение может привести к образованию вакансий, которые будут взаимодействовать с водородом в металле. Водород занимает, вероятно, не вакансию, а располагается в междоузельном положении около вакансии.

Захват водорода на линейные и двумерные дефекты в металлах с ГЦК- и ОЦК-решетками изучался методом термического анализа. В металлах с ОЦК-решеткой ловушками водорода являются межфазные поверхности на границах неметаллических включений (оксиды, MnS , TiC). Энергии активации E_a захвата атомов Н на эти дефекты велики.

Малыми E_a характеризуются границы зерен, дислокации и микропоры. Глубокие и мелкие ловушки водорода отличаются не энергией связи атома Н на дефекте $E_{св}$, а разностями потенциальных барьеров в окрестности дефекта по отношению к средней энергии атома Н в позиции внедрения.

В ГЦК-решетке чистого Ni дислокации и границы зерен имеют низкую энергию активации захвата атомов Н на эти дефекты по сравнению с энергией активации диффузии атомов Н. Ловушки на границах раздела играют более важную роль в процессе захвата водорода в стали, чем ловушки на дислокациях.

Захват отдельных атомов Н на границах зерен недостаточно хорошо установлен. Границы зерен не создают избыточной растворимости водорода в железе, в отличие от никеля. Блокировка поверхностных узлов примесями N, C, O препятствует последующему растворению водорода.

Взаимодействие атомарного водорода с сегментами дислокаций, крайние точки которых закреплены в долинах Пайерлса и содержат геометрические перегибы, влияет на диссипацию упругой энергии. Наличие ненасыщенных связей и повышенная концентрация дефектов в окрестностях дислокаций создают благоприятные условия для насыщения окрестностей дислокаций атомарным водородом, являющимся пассиватором дефектов и свободных валентностей. Водородная атмосфера вокруг дислокации способствует ее закреплению, это проявляется, в частности, в упрочнении V-Ti сплавов. В этих

сплавах атомы Н под действием напряжений упорядочиваются вокруг дислокаций. При обработке железа в водороде при 633–1139 К в течение 1 ч понижается предел текучести. Это связывается с подвижностью и транспортом водорода дислокациями. Признаки переноса водорода двойникующимися дислокациями наблюдаются на поверхности разрушения уже при 77 К. Поток переносимого дислокацией водорода увеличивается при уменьшении скорости деформации. Перегибы на краевых дислокациях имеют наибольшее содержание Н. Водород увеличивает подвижность винтовых дислокаций и увеличивает локальные напряжения, что может приводить к зарождению водородных трещин.

Избыточный водород накапливается в Pd в полях деформации растяжения около дислокаций. Согласно полученным данным, вблизи дислокации должно накапливаться ~100 атомов Н на каждую атомарную плоскость. Средняя энергия взаимодействия междоузельного атома Н с полем напряжения дислокации составляет около 0,02 эВ. Вакансии, вызванные деформацией, не могут дать значительного вклада в захват водорода.

В железе захватывается 1-2 атома Н на атомную плоскость на длине дислокации.

Ловушки водорода второго типа – дислокации, образующие дислокационную сеть (первого типа – микропоры). Наблюдается перенос водорода Н движущимися дислокациями. Они переносят водород к порам и трещинам со скоростью большей, чем скорость диффузии. Во время пластического течения наблюдается ускоренный выход водорода из металлов Fe, Ni и сплавов.

Плодотворный метод измерения характеристик водорода в металлах - метод внутреннего трения. Оценена энергия связи водорода с дислокациями в железе $E \approx 0,24 \div 0,20$ эВ. Установлена корреляция между присутствием водорода на дислокациях и охрупчиванием (измерения предела прочности на разрыв).

Водород также захватывается атомами примесей N, O и C в ГЦК-металлах. Например, в Nb энергия связей O-H, H-H равна 0,09 и 0,06 эВ, соответственно. Энтальпии связи водорода с примесями O, N в V, Nb, Ta меньше

энтальпии растворения гидридов и составляют десятые и сотые доли электронвольта.

Выполненные расчеты для реальных систем водород-металл доказали дальнедействующий характер возмущения электронной системы матрицы водородной примесью, что обуславливает гибридизацию состояний металла и водорода. Экранирование протона в междоузелье оказывается всегда лучше, чем в свободном атоме водорода, а связанное состояние, возникающее вокруг одиночной примеси водорода, не локализовано на атоме водорода.

Эти результаты расчетов подтверждают экспериментальные факты, свидетельствующие в пользу протонной модели состояния водорода в металле.

Отметим также, что системы металл-водород обладают уникальными диффузионными свойствами. При условиях, близких к нормальным, коэффициенты диффузии водорода в металлах в 10^{20} – 10^{30} раз больше коэффициентов самодиффузии атомов. А по сравнению со сплавами внедрения металл - O, N, C система металл-H из-за меньшей энергии связи и больших коэффициентов диффузии (до 10^{12} раз) также занимает особое положение.

При самых низких температурах подвижность водорода в металлах определяется когерентным туннелированием ($T < 80$ К для H в Nb). При более высоких температурах наблюдается либо некогерентное туннелирование, либо термически активированный перескок. Возможна смена механизмов диффузии с ростом концентрации введенных атомов водорода.

Столь важные и интересные особенности поведения внутренней водородной атмосферы в металлах еще более уникальны в неравновесных условиях возбуждения металлов излучением в допороговой области.

Исследование процессов миграции и выхода водорода из металлов в термически равновесных и неравновесных условиях, роли водородной стимуляции («смазки») в явлениях переноса, требует тщательного изучения вопроса о влиянии состояния поверхности до и после насыщения металлов водородом, а также изучения роли предварительного облучения на термостимулированный выход водорода из металлов.

Цирконий активно поглощает водород при температуре, при которой еще нет взаимодействия циркония с кислородом. Результатом поглощения водорода сплавом циркония является коррозия, так что поведение циркония и циркониевых сплавов в атмосфере водорода или паров воды имеет важное инженерное значение. Растворимость водорода в циркониевых сплавах является очень ограниченной, избыточный водород в твердом растворе будет выпадать в осадок в виде фазы гидрида циркония. Так как эта фаза является хрупкой, в особенности, при температуре ниже 150°C , наибольшее влияние на проблемы в изменении механических свойства изделий оказывает повышение их хрупкости. В ТВЭЛах топливных элементов реактора с водяным охлаждением сплава циркония для UO_2 , поглощение водорода неизбежно. Таким образом, хрупкое повреждение оболочки является главной проблемой.

Для того, чтобы лучше понять поведение водорода в цирконии, используется диаграмма фазовых состояний в Zr-H. Данная диаграмма постоянно уточняется, несмотря на то, что в настоящее время хорошо отработана методика расчета положения линий (границ раздела) на фазовой диаграмме. Диаграмма фазовых состояний в системе Zr-H представлена на рисунке 1.

1.3.1 Диаграмма фазовых состояний в системе Zr-H

В настоящее время известны фазовые диаграммы большинства бинарных систем металл-водород [28]. При этом исследования фазовых состояний в системе Zr-H были одними из первых [29]. Диаграмма фазовых состояний в Zr-H постоянно уточняется; хорошо отработана методика расчета положения линий (границ раздела) на фазовой диаграмме [30].

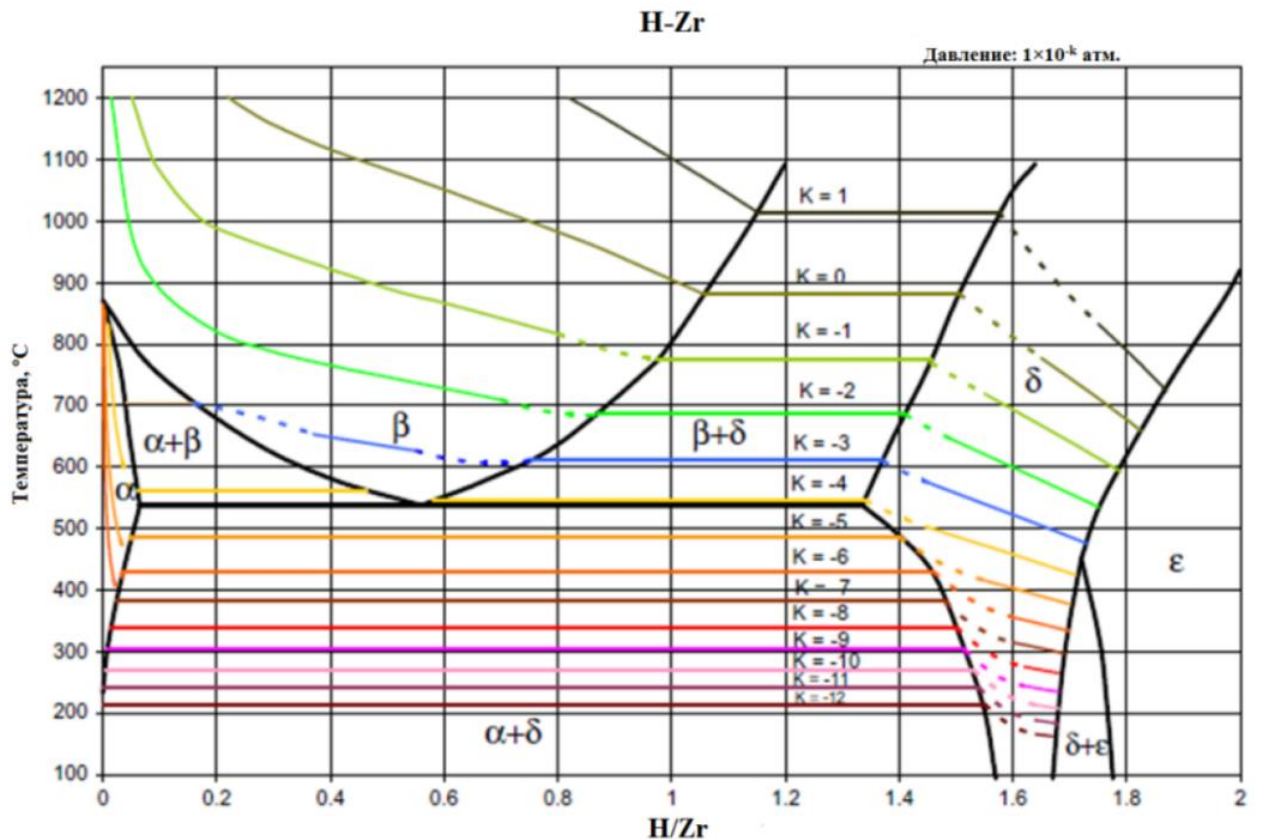


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний в системе Zr-H [31].

Kearns [32] провел систематизацию и анализ сведений по термической растворимости водорода в Zr, полученных при исследовании абсорбции и диффузии водорода в цирконии при изотермических условиях, и получил следующее уравнение, описывающее температурную зависимость концентрации водорода на границе:

$$C_H^{\alpha/\alpha-\delta}(\text{ppm}) = 1,61 \cdot 10^5 \exp(-37447/RT),$$

Где $C_H^{\alpha/\alpha-\delta}$ – концентрация водорода на границе $\alpha/\alpha-\delta$ (ppm); A и B – константы; R – газовая постоянная ($R = 8,314462$ Дж/(моль·К)).

В высокотемпературном β -Zr (ОЦК) растворяется вплоть до ~ 50 ат. % водорода [33].

Систематизация и критический анализ изотермических кривых абсорбции с эмпирической подгонкой положения линий на фазовой диаграмме проведены Zuzek и др. [33], [34].

Таблица 1. Кристаллографические данные

Фаза	Формула	Структура	Символ Пирсона	Пространственная группа	Точечная группа	Параметры решетки
α -Zr	Zr	ГПУ	hP2	P63/mmc (№194)	D_{ch}^1 ; 6/mmm	a = 0,3232 нм; c = 0,5147 нм [41]
β -Zr	Zr	ОЦК	cI2	Im $\bar{3}m$ (№229)	O_h^2 ; m $\bar{3}m$	0,36090 нм при 862°C, 0,35453 нм при 20°C [42]
δ	ZrH _{1,66}	ГЦК	cF14	Fm $\bar{3}m$ (№225)		0,4781 нм [41]
ε	ZrH ₂	ГЦТ	tI6	I4/mmm (№139)	D_{4h} ; 4/mmm	a = 0,3520 нм; c = 0,4450 нм [41]
Метастабильные фазы						
γ	ZrH	ГЦТ	tP6	-	-	a = 0,3520 нм; c = 0,4450 нм [41]

Большое внимание уделяется созданию баз данных для термодинамического описания фаз и расчету фазовой диаграммы системы Zr-H; что для системы Zr-H хорошо представлено в работе [30]. Для описания термодинамического состояния твердых растворов и гидридов циркония используется подрешеточная модель Хиллерта-Стаффанссона [35], в которой твердые растворы водорода в цирконии и гидриды рассматриваются как соединения с двумя подрешетками, первая из которых полностью заполнена атомами металла (Zr), а вторая - атомами внедрения (H) и вакансиями, которые обозначаются V_H . Используемые в работе [30] методы расчета и термодинамические параметры фаз, образующихся в системе Zr-H, обычно принимаются за основу при проведении термодинамических расчетов [36].

Как уже отмечалось, основной информацией при построении диаграммы состояний являются сведения об абсорбции водорода.

1.3.2 Абсорбция водорода цирконием

Под абсорбцией (растворением, поглощением, окклюзией) водорода металлом обычно подразумевается переход водорода из H₂ в металл. Под термином абсорбированный водород понимается весь поглощенный водород,

находящийся как в твердом растворе, так и в гидридах. Растворимость – предельное содержание водорода в твердом растворе. Водородная ёмкость – предельное количество водорода, которое способен поглотить рассматриваемый металл.

Процесс абсорбции водорода включает несколько стадий:

- приход молекулярного водорода к поверхности;
- накопление молекул водорода на поверхности и их диссоциация (физическая адсорбция, диссоциация и химическая адсорбция (хемосорбция) молекул водорода);
- перераспределение атомов водорода по объему (диффузия);
- образование гидридов по достижении предела растворимости водорода в гидридообразующих металлах, к которым относится и цирконий.

2. Методы исследования и эксперименты

2.1 Методы наводороживания

Процесс взаимодействия водорода с металлами включает в себя ряд последовательных стадий (адсорбцию, абсорбцию, а также диффузию в кристаллической решетке), роль, которых в различных условиях может существенно меняться. Если вся внешняя поверхность образца находится в контакте с водородом и в металле отсутствуют нарушения регулярной кристаллической решетки и ее сплошности (пузыри, поры, вакансии и т.д.), то процессы взаимодействия водорода с металлом при заданных условиях через некоторый промежуток времени завершится равномерным насыщением металла. При этом будет достигнуто равномерное распределение водорода между металлом и окружающей средой.

Самым изученным методом по накоплению водорода является, наводороживание из газовой (водородной) атмосферы при высоком давлении и температуре (метод Сивертса). Не менее известным способом является электролитическое насыщение металлов и полупроводников водородом (катодное насыщение).

2.1.1 Насыщение водородом из газовой фазы при нагревании (по методу сивертса)

Метод Сивертса – основан на непосредственном определении объема газа, поглощенного металлом при известных условиях. Принципиальная схема установки, применяющейся в этом случае, состоит из реакционного сосуда, содержащего образец металла, нагретого до заданной температуры, и измерительной системы, включающей вакуумметр, барометрическую трубку или другое устройство для измерения давления. Реакционная система подключается к вакуумным насосам и к источнику газа, растворимость которого предполагают измерить.

В подготовленную к опыту реакционную систему впускают измеренное

количество газа. Если объем системы и распределение температур в ней известны, то по газовым законам может быть рассчитано начальное давление в системе. Конечное давление измеряется непосредственно после окончания поглощения. По разности начального и конечного давлений определяется объем поглощенного газа.

В тех случаях, когда ограничиваются измерением растворимости при атмосферном давлении, количество газа в реакционной системе по мере его поглощения пополняется из измерительной бюретки. Аналогичным образом можно определять растворимость газа и при различных давлениях, подавая в реакционную систему известный состав смеси азота или водорода с аргоном.

Как бы ни проводился эксперимент, для численного определения растворимости газа необходимо с максимально возможной точностью знать объем реакционной системы прибора. Объем газа, заполняющего систему при атмосферном давлении и заданной температуре металла (горячий объем системы), определяется предварительно. Следует отметить, что горячий объем зависит от температуры металла и давления газа. Калибровка системы производится инертным газом, не растворяющимся в металле – обычно аргоном или гелием.

Горячий объем системы зависит от природы заполняющего газа, так как с изменением его теплопроводности будет меняться и распределение температур внутри нагретой части системы, особенно если нагрев металла производится токами высокой частоты. В частности, использование аргона для калибровки реакционной системы, предназначенной для измерения растворимости водорода в металлах, существенно сказывается на точности получаемых результатов, так как объемная плотность теплового потока у водорода значительно выше, чем у аргона (соответственно 168,4 и 15,8 кВт/м³). Ошибка в определении горячего объема уменьшается при замене аргона гелием (141,5 кВт/м³) [37, 38]. Для оценки величины возможной ошибки приведем результаты работы [37], авторы которой в одинаковых условиях измеряли растворимость водорода в жидком железе, используя для калибровки системы аргон и гелий. В

первом случае растворимость водорода при атмосферном давлении и 1600°C была 31,7 см³/100 г, а при использовании гелия 27,7 см³/100 г.

Очевидно, полностью устранить подобные ошибки, можно только в том случае, когда для калибровки реакционной системы используется тот же газ, растворимость которого предполагается изучить. К сожалению, это сложно для водорода, растворяющегося во всех без исключения металлах, пригодных для калибровки реакционной системы при высоких температурах.

Карнаухов и Морозов [39] калибровали систему водородом, применяя для нагрева реакционного сосуда диски из молибдена, геометрические размеры и объем которых соответствовали объему жидкого металла. Численные значения растворимости, полученные в этом случае, были несколько ниже, чем приведенные в более поздних исследованиях. Выясняя возможные причины этого расхождения, авторы [37] и [38] отмечают незначительную растворимость водорода в молибдене и резко отличный коэффициент излучения твердого молибдена и жидкого железа. Однако, по-видимому, эти факторы не столь существенны. Расхождение результатов наших исследований вызвано другими причинами, отмеченными ниже.

При определении растворимости азота в металлах, для калибровки реакционной системы может быть использован аргон, мало отличающийся по своей теплопроводности от азота. Можно калибровать систему и азотом, используя нерастворяющиеся азот металлы (никель, серебро, медь и др.). Однако в этом случае реакционную систему приходится перебирать.

Подсос воздуха или выделение газа внутри реакционной системы могут значительно исказить результаты измерений, поэтому установка для измерения растворимости газов в металлах должна быть герметичной и тщательно дегазироваться перед опытом. Материалами для ее изготовления служат стекло, прозрачный кварц или специальная керамика.

При определении растворимости газов в твердых металлах обычно применяют фольгу или тонкую ленту. Однако и в этом случае ввиду незначительной скорости диффузии в металле опыт может продолжаться

несколько часов, а при определении растворимости азота – несколько дней и даже недель.

Для примера приведем краткое описание работы Фоунтэна и Чипмана [40], изучавших растворимость азота в γ -железе, содержащем бор. Образец массой 75 г изготавливали из ленты толщиной 0,25 мм. Реакционную систему проверяли на натекание 24 ч при комнатной температуре и 24 ч при температурных условиях опыта. Горячий объем определяли перед каждым опытом, используя для этой цели аргон. Аргон впускали в систему отдельными порциями, повышая постепенно его давление в печи. После каждого впуска при установившемся давлении достижение состояния равновесия контролировали в течение 1-3 дней. Серия опытов для каждого образца при различных температурах и давлении занимала от 9 до 152 дней.

При измерении растворимости газов в жидких металлах время установления равновесия, а следовательно, и продолжительность опыта значительно сокращаются. Однако в этом случае эксперимент осложняется выделением из металла газов, испарением металла и взаимодействием водорода с огнеупорными материалами реакционного сосуда.

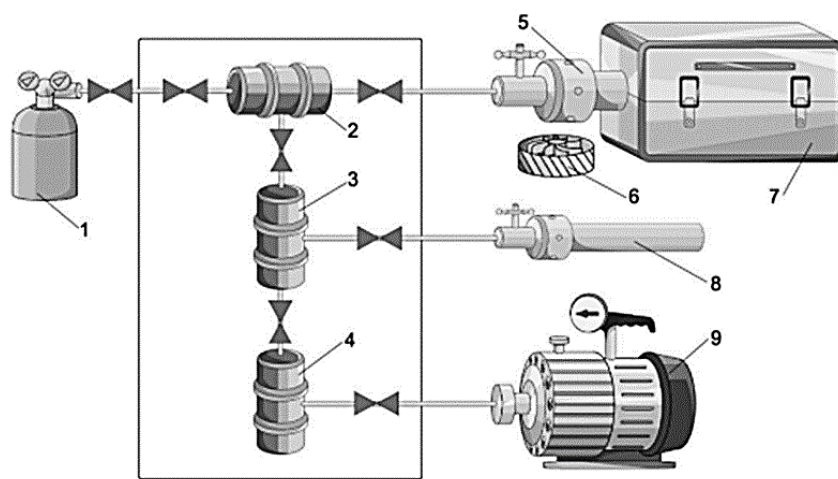


Рис. 4. схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller»: 1 – генератор водорода; 2, 3, 4 – каналы подачи/откачки водорода; 5 – большая камера (175 см^3); 6 – вентилятор; 7 – печь; 8 – малая камера (2 см^3); 9 – вакуумный насос.

Насыщение образцов водородом по методу сивертса (из газовой атмосферы) осуществлялось на установке рсі «Gas Reaction Controller» [41-43], схема установки представлена на рис. 4. согласно этому методу, образец помещается в рабочую камеру 7 и камера откачивается до $\sim 10^{-3}$ торр с последующим заполнением рабочего объема чистым водородом, после чего производится нагрев камеры, приводящий к увеличению давления водорода. При комнатной температуре и атмосферном давлении наводороживание в такой установке практически не происходит. Повышение температуры вплоть до точки плавления при атмосферном давлении сравнительно мало повышает растворимость водорода: при одновременном повышении обоих этих факторов концентрация водорода, внедренного в металл из газовой фазы, может стать весьма высокой.

Комплекса «Gas Reaction Controller» позволяет определять массовое содержание водорода во время насыщения в рабочей камере с помощью вакуумных датчиков, что позволяет получать данные по сорбции-десорбции газов, а наличие квадрупольным масс-спектрометром и результаты по термостимулированной десорбции газов.

2.1.2 Электролитическое насыщение водородом

Электролитическое наводороживание аналогично высокотемпературному наводороживанию (по методу Сивертса). Путем подбора концентрации электролита и плотности тока можно добиться такой концентрации ионов водорода на катоде, которая в отношении эффекта наводороживания эквивалентна давлению в тысячи атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при нормальном давлении. Кроме того, электрическое поле способствует более энергичному внедрению водорода в решетку металла.

Высокие концентрации водорода в металлах и сплавах при электролизе определяют следующие факторы:

Состав и состояние электролита;

Состояние и форма поверхности наводороживаемого металла;
Химический состав и структура металла;
Наличие напряжений и деформаций;
Время наводороживания;
Условия, препятствующие десорбции водорода.

Плотность тока при наводороживании определяет интенсивность миграции ионов водорода к катоду. Электролитическое насыщение проводилось в 1м растворе H_2SO_4 в течение 2 часов при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ при комнатной температуре.

Установка для электрохимического насыщения водородом образцов металлов состоит из электролитической ячейки с блоком для крепления образцов и анодом, выполненным из платины и стабилизированного источника тока gpr-1830d. Катодом в электролитической ячейке служит насыщаемый водородом образец. Выходной ток плавно регулируется от 0 до 3 А. Предел допускаемой погрешности установки выходного тока не превышает 2 %.

Электролитическое наводороживание при малых токах способствует более равномерному распределению водорода в объеме образца и может быть использовано при исследовании выхода водорода лимитированного процессами диффузии.

2.1.3. Насыщение металлов водородом в водородной ВЧ плазме

Метод введения водорода в металлы из плазмы менее изучен по сравнению с электролитическим насыщением и насыщением из газовой атмосферы под давлением (метод Сиверста). Вместе с тем, взаимодействие низкоэнергетических атомов водорода с металлами представляет значительный интерес как в связи с развитием водородной энергетики (накопление и хранение водорода), так и с решением проблемы первой стенки термоядерного реактора и в ряде других научных направлений.

Насыщение образцов титана марки ВТ1-0 производилось при одном изменяющемся параметре насыщения – поглощенной мощности разряда N : 50,

100, 150, 250 Вт. Образцы отжигались в течение часа при $T=500$ °С, температура образцов в процессе насыщения также составляла $T=500$ °С, давление в плазменном реакторе $P=1 \cdot 10^{-1}$ торр, время насыщения $t=120$ мин. –обнаружена сильная зависимость эффективности насыщения образцов титана ВТ1-0 в ВЧ ВП от мощности поглощенного высокочастотного излучения (возрастание концентрации поглощенного водорода с ростом поглощенной мощности вплоть до 200 Вт), –мощность поглощенного излучения влияет на свойства поверхности насыщаемого образца таким образом, что поверхность обогащается кислородом; оптимальная мощность ВЧ генератора для эффективного насыщения титана – 200 Вт, более высокие мощности разряды ведут к обогащению поверхности кислородом с образованием О–Н связей.

2.2. Термо- и радиационно-стимулированное газовыделение

Метод ТСГВ основан на том, что в процессе программируемого нагрева предварительно насыщенных водородом образцов в вакууме происходит ускорение выхода водорода на поверхность, разрушение старых и образование новых связей водорода на поверхности и десорбция молекул водорода с поверхности. Спектры ТСГВ водорода содержат важную информацию о динамических процессах диффузии, распада гидридов рекомбинации и десорбции водорода.

Метод РСГВ основан на нагреве материалов, в нашем случае, электронным пучком в допороговой области (энергия пучка ниже энергии образования дефектов).

Метод РСГВ открывает возможности изучения качественно новых механизмов стимуляции неравновесного выхода водорода из металлов, невозможные при термической стимуляции.

Энергия, передаваемая атому или молекуле при столкновении с электроном может значительно превосходить энергию фононов кристаллической решетки и стимулировать десорбцию не только молекул водорода, но атомов и ионов. Тем самым возможна стимуляция выхода водорода

из металлов в низкотемпературной области при высоких скоростях нагрева.

2.2.1 Влияние температуры на десорбцию водорода

Двумя основными методами изучения десорбции являются термически- и электронно-стимулированная десорбция. Частицы, адсорбированные на поверхности, обладают определенной энергией связи с поверхностью, и скорость их десорбции определяется фактором Больцмана $\exp(-E/kT)$. Нагрев поверхности приводит к увеличению скорости десорбции, а десорбированные частицы могут быть обнаружены в газовой фазе при помощи масс-спектрометров. Естественно, что изучение температурной зависимости скорости десорбции может дать информацию об энергии связи адсорбата (или, более точно, об энергии десорбции (e_{des})) [31].

Для того чтобы покинуть поверхность адсорбированная частица (атом или молекула) должна преодолеть активационный барьер для десорбции, называемый энергией десорбции e_{des} . В случае активационной хемосорбции энергия десорбции равна сумме энергии связи в хемосорбционном состоянии и энергии активации адсорбции:

$$E_{des} = e_{ads} + e_{act},$$

Где E_{des} – энергия десорбции; e_{ads} – энергия связи в хемосорбционном состоянии; e_{act} – энергия активации адсорбции.

Если хемосорбция безактивационная, энергия десорбции равна энергии связи в хемосорбционном состоянии:

$$E_{des} = e_{ads}.$$

Отметим, что в общем случае энергия десорбции зависит от покрытия адсорбатом, что может приводить к выражениям для скорости десорбции значительно более сложным, чем уравнение Полани-Вигнера. Например, изменение энергии активации можно ожидать, если в ходе десорбции происходит фазовый переход [31].

В общем случае температура пика T_m зависит от энергии десорбции, порядка кинетики, начального состояния адсорбата и т.д. Для случая кинетики

первого порядка и в предположении, что E_{des} и частота колебания кристаллической решетки (ν_1) не зависят от покрытия, Редхед (Redhead) установил приблизительное соотношение между E_{des} и T_m :

$$E_{des} = kT_m \left[\left(\ln \frac{\nu_1 T_m}{\beta} \right) - 3.64 \right]$$

Где, k – постоянная Больцмана, T_m – температура пика, ν_1 – частотный фактор десорбции ($\sim 10^{13} \text{c}^{-1}$), β - скорость роста температуры (обычно порядка 1 – 10 К/с). На основе уравнения Редхеда построена зависимость энергии десорбции водорода от температуры пика (рис. 5) при разных скоростях нагрева.

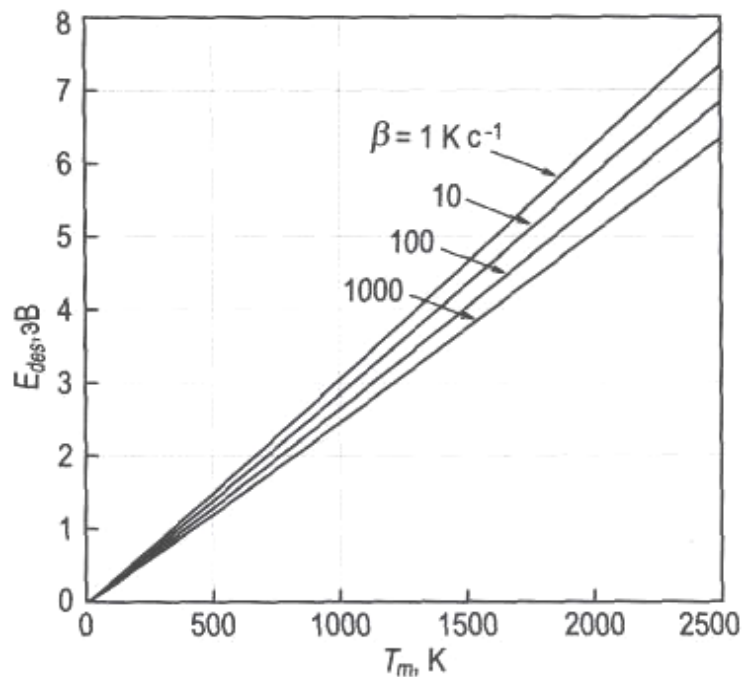


Рис. 5. Энергия десорбции E_{des} , как функция температуры пика T_m на спектре кинетики термодесорбции первого порядка и линейного роста температуры $T(t) = T_0 + \beta t$ в предположении, что $\nu_1 = 10^{13} \text{c}^{-1}$ [31]

Отличительной особенностью термодесорбционной спектроскопии является то, что по окончании цикла нагрева обычно десорбируются все поверхностные частицы, которые можно десорбировать подобным образом, и потому этот метод привлекателен только тогда, когда нагрев возвращает поверхность к «чистому» состоянию, хотя детальный количественный анализ спектров термодесорбции содержит ошибки, он содержит информацию о

сорбционных состояниях, что во многом подобно качественному анализу с помощью дифракции медленных электронов, широко используемому для определения общей структуры поверхности [32,33].

2.2.2 Радиационно-стимулированная десорбция

Информация получаемая с помощью электронно-стимулируемой десорбции (эсд), отлична от термодесорбционной, хотя в принципе, пороговые энергии таких процессов и распределения десорбированных частиц по энергии дают ту же информацию о связанном состоянии, что и при термодесорбции. Сечения десорбции для различных состояний адсорбции иногда на одной и той же поверхности оказываются значительно (на несколько порядков величины) отличающимися друг от друга. Например, частицы, адсорбированные на местах дефектов, часто десорбируются значительно более эффективно. Это означает, что в спектрах эсд могут преобладать сигналы от частиц, находящихся на поверхности в меньшинстве, при этом измерение выхода может быть ценным способом слежения за заполнением таких состояний [33].

Миграция, диффузия и выход водорода и его изотопов в металлах и сплавах изучались, в основном, при тепловом и радиационном воздействии (в «запороговой» области). Однако проведенные исследования показали, что неравновесная миграция и выход водорода и его изотопов наблюдаются и при воздействии на металлы излучения в допороговой области. Обнаружено, что в металл-водородных соединениях водороду принадлежит активирующая роль, и это связано с наличием квазиизолированных колебательно-возбужденных состояний водорода и его изотопов.

Исследования динамики процессов выхода водорода и его изотопов из металлов и сплавов в ходе облучения представлены в работах [33]. В работе [33] образцы из нержавеющей стали насыщались электролитически и из газовой фазы, что позволило изучить газовыделение в чистом виде. Результаты экспериментального исследования газовыделения под действием электронного пучка с энергией 20-40 кэВ и значениями токов 50, 100, 150 мкА показали, что

средняя скорость выхода водорода под действием электронного пучка растет сверхлинейно с увеличением тока пучка. В этих измерениях температура внешней стороны образца под действия электронного пучка не поднималась выше 60°C. Равновесный выход водорода при данных температурах в отсутствие электронного пучка незначителен.

Обнаружено также, что линейный нагрев с одновременным воздействием электронного пучка сопровождается у всех образцов сдвигом температурного максимума интенсивности в низкотемпературную область. Так, у нержавеющей стали [33] максимум газовыделения при линейном нагреве без воздействия электронным пучком приходится на 180 °С, с пучком – на 80 °С.

Изучение неравновесного выхода водорода и дейтерия из металлов при облучении электронами показало эффективность этого вида стимуляции. Так, облучение палладия, насыщенного водородом увеличивает в тридцать раз скорость выхода водорода по сравнению с термически равновесным.

Воздействие ионизирующего излучения (рентгеновского, пучка электронов) на металлы и сплавы вызывает интенсивную миграцию, ускоренную диффузию и выход водорода и его изотопов. Характерные особенности этого явления: радиационно-стимулированная миграция и выход водорода обусловлены возбуждением электронной подсистемы с последующей передачей энергии ядерной подсистеме (процесс наблюдается при энергиях как выше, так и ниже порога образования дефектов).

О нарушении термического равновесия между водородной атмосферой и кристаллической решеткой металлов свидетельствуют и эксперименты по термостимулированному выходу водорода с облучением и без облучения. В случае одновременного разогрева образца и его облучения, максимум скорости выхода водорода в режиме линейного нагрева заметно смещен в низкотемпературную область.

2.2.3 Установка для изучения термо- и радиационно-стимулированного газовыделения

Методика исследования термостимулированного газовыделения

Установка (рис. 6) для изучения термостимулированного выхода водорода из металлов размещается на цельносварной станине (14) и состоит из высоковакуумной камеры и насосов, устройств нагрева и облучения, образцов электронами, масс-спектрометра и системы регистрации параметров процесса выделения растворенных и адсорбированных атомов и молекул [44, 45]. Высоковакуумная система имеет три ступени откачки для получения высокого вакуума: форвакуумный насос 9 (Anest Iwata ISP-500C), турбомолекулярный насос 4 (Shimadzu TMP-303M) и гибридный турбомолекулярный насос 5 (Adixen ATH300). Это дает возможность достигнуть предельного (минимального) давления, равного 10^{-7} торр, во всех аналитических камерах. Контроль вакуума осуществляется вакуумметрами stabil-ion фирмы granville-philips.

В установке, в зависимости от поставленной задачи может использоваться один из двух масс-спектрометров: либо монопольный (mx-7304), либо квадрупольный масс-спектрометров – анализатор остаточной атмосферы (rga) серии microvisionplus. Этот прибор, обладает минимальным температурным дрейфом и быстрым выходом на режим, обеспечивает высокоскоростное сканирование в широком диапазоне а.е.м. И мгновенным определением отклонения парциального давления газа.

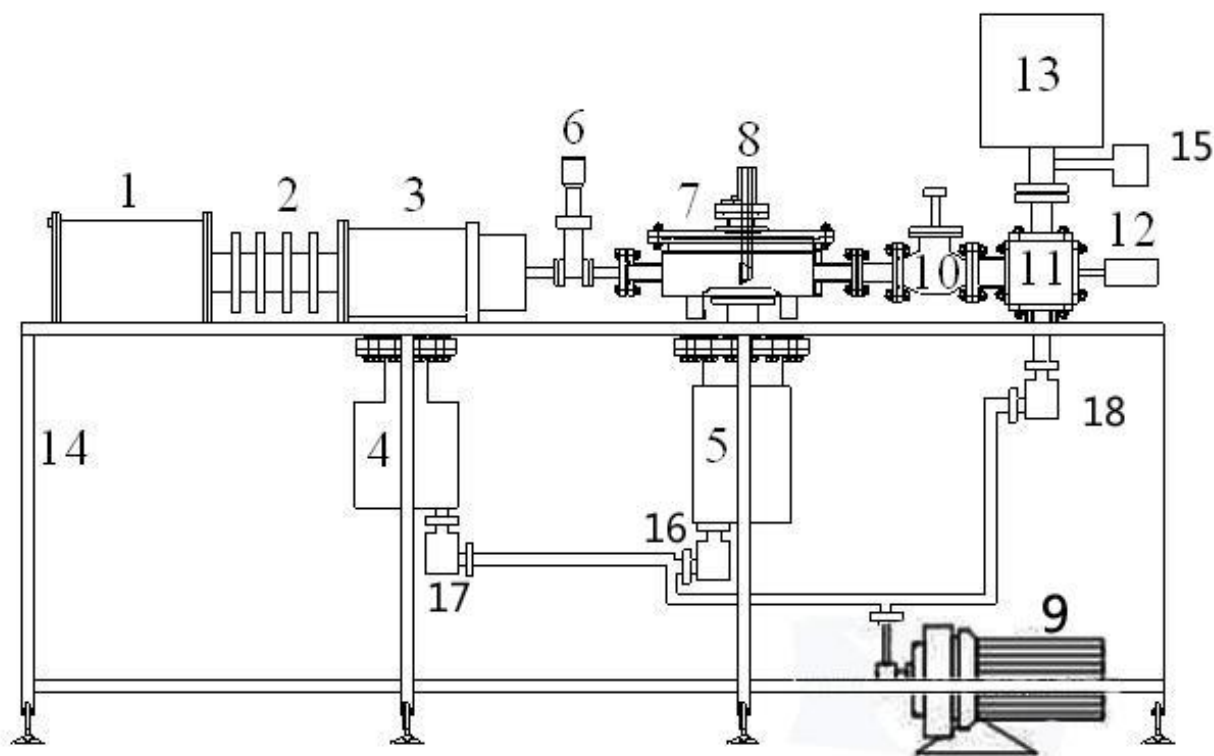


Рис. 6. Схема (внешний вид) вакуумной части установки для исследования термо-и радиационно- стимулированного газовыделения: 1 – блок питания электронной пушки; 2 – изолятор электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 – турбомолекулярный насос (Shimadzu TMP-303M); 5 – гибридный турбомолекулярный насос (Adixen ATH300); 6 – высоковакуумный затвор; 7 – камера; 8 – ячейка для электронного и рентгеновского облучения образцов; 9 – форвакуумный насос (Anest Iwata ISP-500C); 10 – высоковакуумный вентиль; 11 – камера внутреннего нагрева образца; 12 – камера внешнего нагрева образца; 13 – масс-спектрометр; 14 – цельносварная станина, 15 – вакууметр, 16,17,18 – магнитные клапаны.

Исследование газовой выделение при линейном нагреве проводилось с помощью внешнего нагрева нихромовым нагревателем камеры 12, (нагрев до температуры ~ 1000 °C). Внешний нагреватель 12 рис. 6 представляет собой кварцевую печь, состоящую из кварцевой трубки, на которую намотана спираль из нихрома, закрытая теплоизолятором. Температура образца измеряется в камере нагрева с помощью хромель-алюмелевой термопары 23.

В камере 7 рис. 6 на отдельных фланцах могут размещаться (по очереди,

в зависимости от задачи) либо охлаждаемый до азотных температур держатель образца (8 на рис. 6 и 7 на рис. 7), либо ячейка для изучения проницаемости водорода через металлические мембраны.

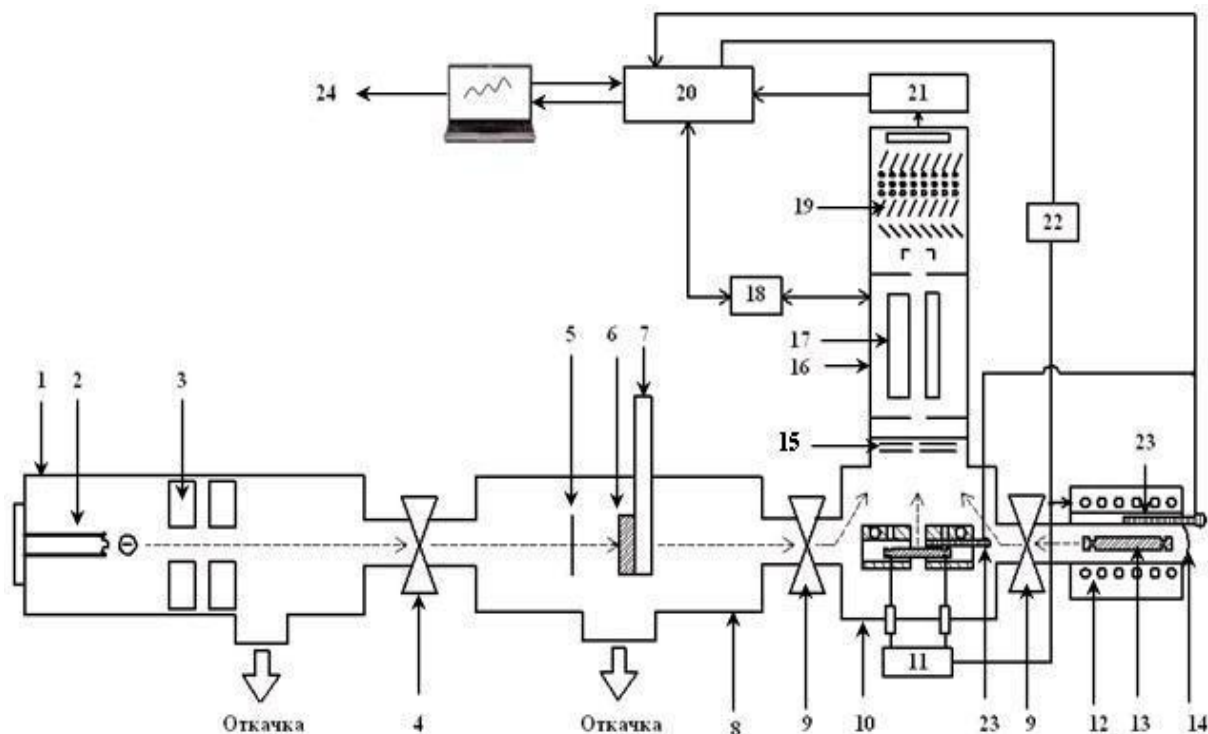


Рис. 7. Функциональная схема установки для исследования термо- и радиационно- стимулированного газовыделения: 1 – электронная пушка; 2 – катодный блок электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 – высоковакуумный затвор; 5 – флажок (вольфрамовая фольга для измерения тока электронов); 6 – образец для радиационно-стимулированных исследований; 7 – устройство охлаждения образца; 8 – титановая вакуумная камера; 9 – высоковакуумные вентили; 10 – камера высокотемпературного нагрева образца (2000 °С и выше); 11 – блок высокотемпературного нагрева; 12 – внешний нагреватель; 13 – образец низкотемпературного нагрева (до 1000 °С); 14 – камера внешнего нагрева; 15 – ионизатор масс-спектрометра; 16 – масс-спектрометр; 17 – квадрупольный масс-анализатор масс-спектрометра; 18 – блок управления масс-спектрометром; 19 – детектор масс-спектрометра (вторичный электронный умножитель); 20 – система автоматизации; 21 – усилитель сигнала с вэу; 22 – блок внешнего нагрева; 23 – термопары; 24 – компьютер.

Установка оснащена системой автоматизации, управляется компьютерной программой и позволяет производить линейный нагрев образцов от 20 до 1000 °С с заданной скоростью от 0,1 до 5 °С/с., и одновременно регистрировать температуру и данные с масс-спектрометра. Система позволяет одновременно и непрерывно отслеживать интенсивности массовых линий (от одной до шести, любых из состава масс-спектра) выделяющихся из образца газов в процессе электролиза и (или) облучения. Шаг измерений при этом может варьироваться от 1 до 100 точек в секунду.

Методика исследования электроно–стимулированного десорбции

Влияние ускоренных электронов на образцы, осуществлялось с помощью исследовательского комплекса представлено на рис. 7, а упрощенная схема представлена на рис. 8. энергия при которой можно производить облучение ускоренными электронами в пучке 10–120 кэВ, при этом ток на поверхности можно изменять 10–150 мка. Измерения тока электронов производится непосредственно с образца, при этом перед образцом расположена вольфрамовая фольга (на рис. 8 на представлена) позволяющая перекрывать образец от облучения электронами и способная поворачиваться на 90° без нарушения вакуума. Система управления электронным пучком осуществляется с пульта дистанционного управления, связанным с установкой гибким кабелем, позволяющим управлять системой из соседнего помещение на расстояние до 20 метров.

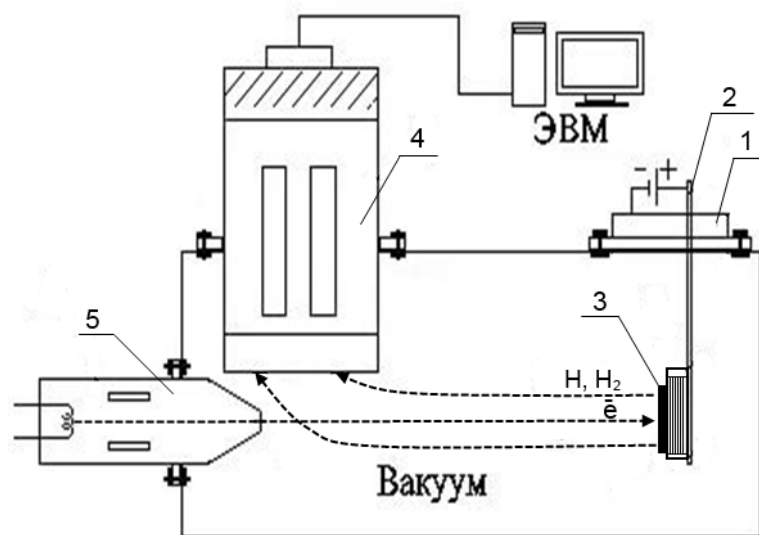


Рис. 8. Схема установки для исследования радиационно-стимулированного газовыделения: 1 – съёмный фланец с нагревателем образца; 2 – источник питания с нагревательным элементом; 3 – образец; 4 – масс-спектрометр; 5 – электронная пушка.

Установке для исследования радиационно-стимулированного газовыделения (рsgв) также оснащённая нагревательным элементом (печь) 2, что позволяет в свою очередь производить рsgв, как на без нагрева образцов так и предварительно подогретым, при этом температура на поверхности образца за счет печи может достигать ~ 500 °С. Подогрев образца, получение данных по температуре и данных с масс-спектрометра осуществляется программой project.

2.3 Эксперименты и аналитическое моделирование

В рамках первого этапа серии экспериментов использовался сплав Zr-1%Nb в виде фольги толщиной в 50 мкм. С помощью электролитического метода образец насыщался водородом в одномолярном растворе серной кислоты (1 М H_2SO_4): в течение 1 часа при плотности тока $I=0.02-0.5\text{A}/\text{cm}^2$; напряжение 15 В [5]. Эксперименты по регистрации плотности потока термостимулированного газовыделения водорода идут в условиях высокого вакуума, нагрев образцов в интервале температур от 30 до 870 °С производился со скоростью 1 К/с. Экспериментальные данные, представлены на рис. 9-10.

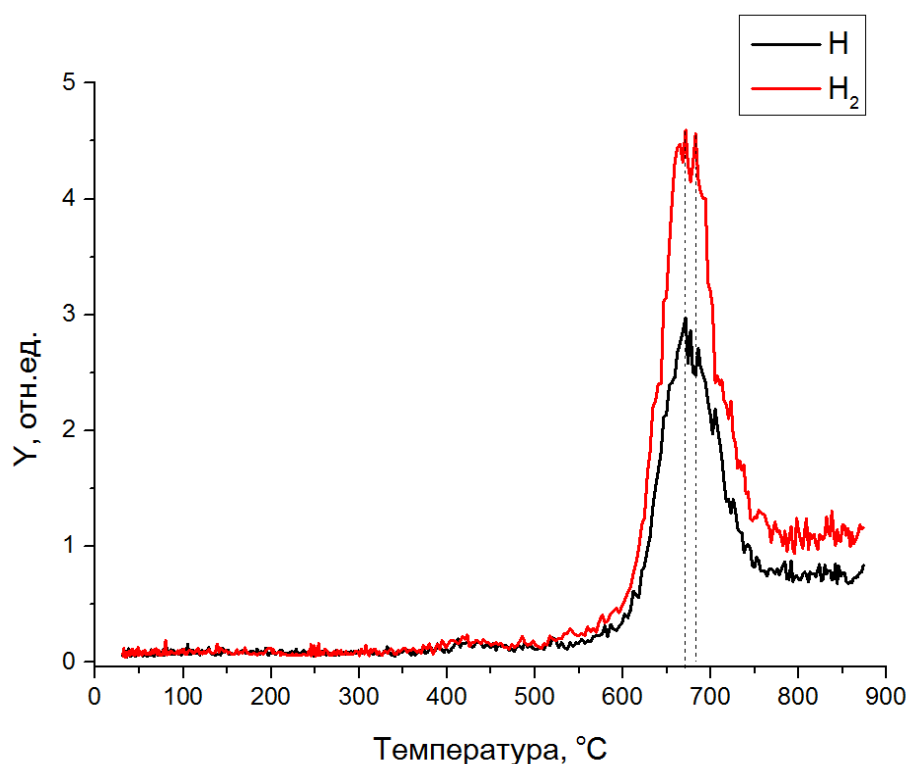


Рис. 9. Спектр ТСГВ: Зависимость лотности потока водорода из образца (ZrNb (1%)) от температуры, нагрев от 30 до 870 °С со скоростью 0.8 К/с.

На рисунке, красная линия является относительными количествами выхода молекулярного водорода из образца в единицу времени; черная линия – скорость ТСГВ атомного водорода. Видно, что при 670-680 градусов обе линии достигают максимальных значений. Это свидетельствует, что эффект газовыделения значительно увеличивается при данной температуре.

При исследовании РСГВ насыщенный водородом Zr-1%Nb облучался пучком с энергией 30 кэВ и плотностью тока пучка $I=3\text{мкА/см}^2$ и $I=10\text{мкА/см}^2$. На рис. 10, где 1 - , ТСГВ; 2, 3 - РСГВ. Видно, что при 206 (E=30кэВ I~25мкА) и 165 °С (E=30кэВ I~100мкА) относительные количества выхода водорода из образца в единицу времени достигает максимума.

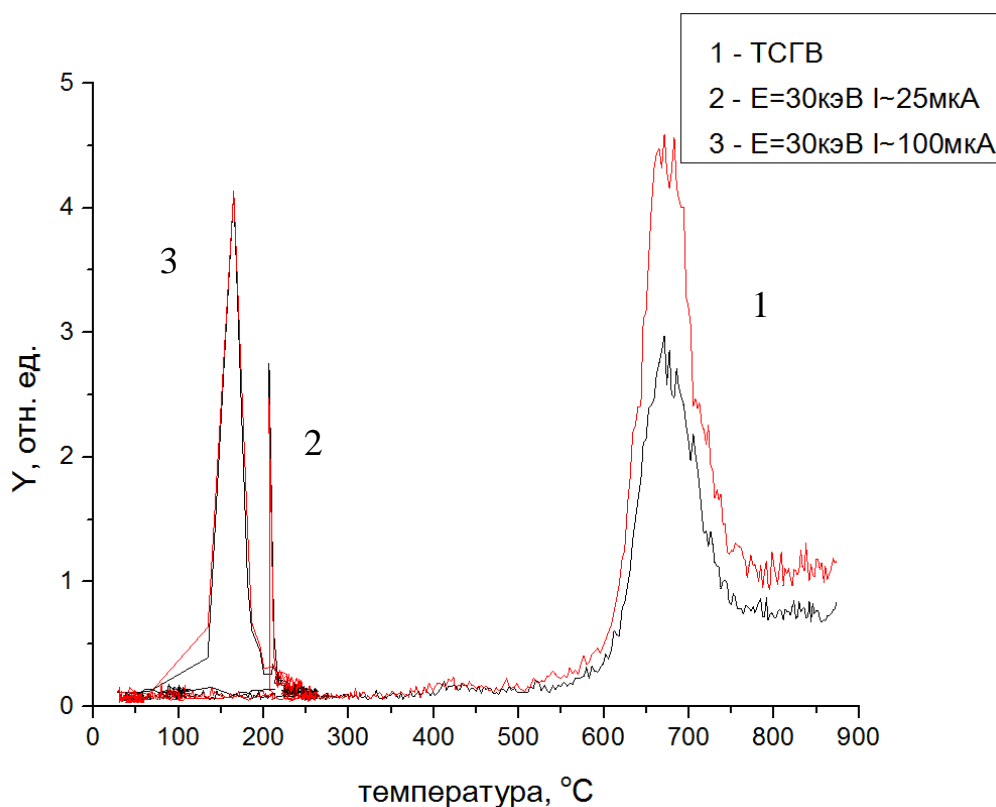


Рис. 10. Плотность потока выхода водорода из образца (ZrNb (1%)) в от температуры в процессах ТСГВ и РСГВ: 1 - ТСГВ ($T = 30 - 870^{\circ}\text{C}$); 2 - РСГВ при $E = 30\text{кэВ}$, $I \sim 25\text{мкА}$ ($T = 30 - 250^{\circ}\text{C}$); 3 - РСГВ, при $E = 30\text{кэВ}$, $I \sim 100\text{мкА}$ ($T = 30 - 250^{\circ}\text{C}$).

Также исследован процесс термо- и радиационно- стимулированного газовыделения из сплава Zr-1%Nb, Ni и Pd в виде фольги толщиной в 50, 100, 100 мкм. Насыщение водородом образцов осуществлялось в электрохимической ячейке в 0,2-1 М растворе серной кислоты в течение 1-48 часов, плотность тока $I=0,01-0,5\text{А/см}^2$. Видно, что в случае РСГВ пики газовыделения существенно сдвинуты в низкотемпературную область в Zr, Ni и Pd (рис. 11) по сравнению с пиками ТСГВ.

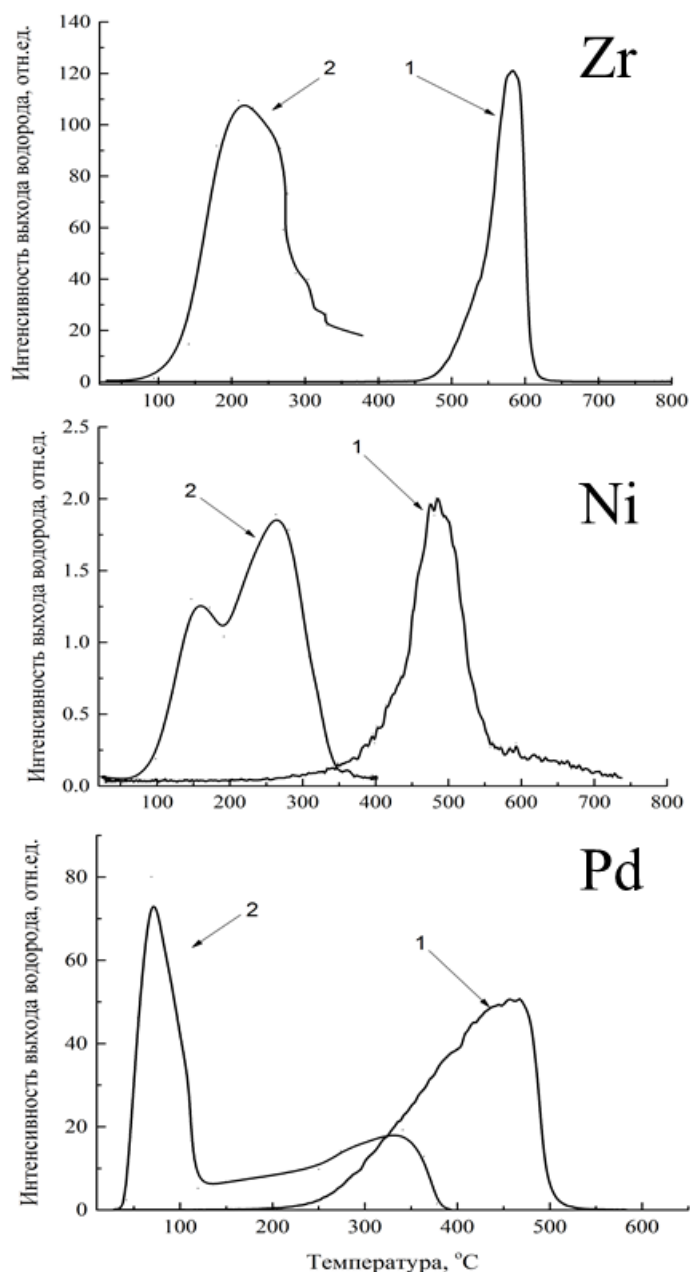


Рис. 11. Плотность потока водорода из образца (Zr, Ni, Pd) в зависимости от температуры в процессах ТСГВ (1) и РСГВ (2), насыщение водородом с помощью электрохимического метода (Zr: $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$, $I=0,02\text{A}$, $t=48\text{h}$; Ni: $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$, $I=0,03\text{A}$, $t=40\text{h}$; Pd: $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$, $I=0,09\text{A}$, $t=20\text{h}$).

На следующем этапе исследовался процесс термогазовыделения из образцов Ti толщиной с 0,17 до 1,05 мм. Насыщение водородом образцов осуществлялось в электрохимической ячейке в 1M растворе серной кислоты в течение 6 часа, плотность тока $I=0.2\text{A}$. На табл. 2 и рис. 12 представлены экспериментальные результаты и зависимость температуры T_{max} достижения максимума ТСГВ от толщины материала.

Таблица 2. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума ТСГВ от толщины образца титана (насыщение водородом с помощью электрохимического метода: $H_2SO_4(1M)$; $t=6h$; $I=0,2A$)

Толщина материала, мм	Температура T_{max} , °C	
	1	2
0,17	600	604
0,29	612	622
0,50	640	650
0,89	660	670
1,05	670	682

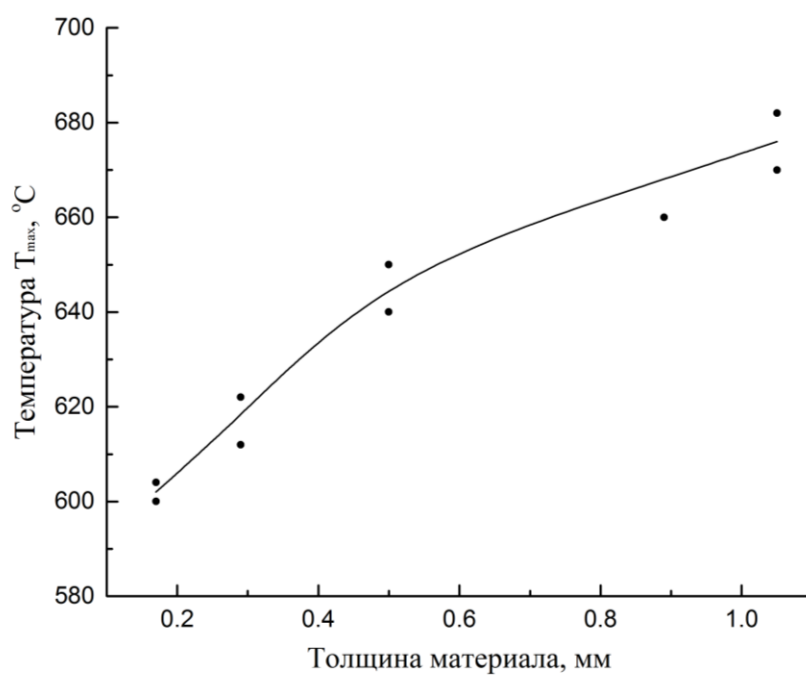


Рис. 12. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума ТСГВ от толщины образца титана (насыщение водородом с помощью электрохимического метода: $H_2SO_4(1M)$; $t=6h$; $I=0,2A$)

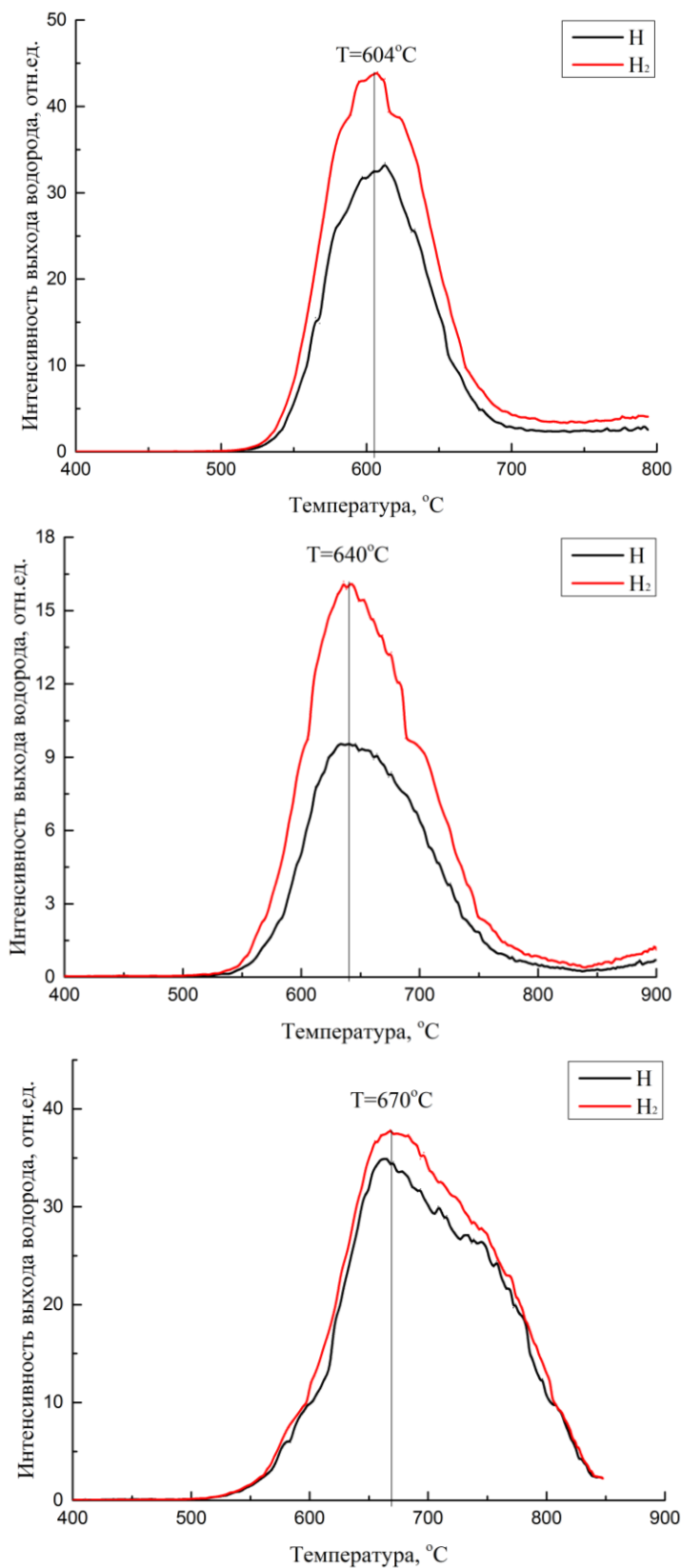


Рис. 13. Экспериментальные результаты по термостимулированному газовыделению из Ti при различной толщине пластин : $d = 0,17$ 0,5 и 1,05 мм.

Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии [10,49,50]. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат $x=0$ в центре пластины:

$$\frac{\partial n(x)}{\partial x} = D(t) \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2}, \quad D(t) = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right]$$

Граничные условия определяются диффузионными потоками атомов водорода с левой и правой стороны металлической пластины толщиной d :

$$\mp D(t) \frac{\partial n(x)}{\partial x} \Big|_{x=\mp \frac{d}{2}} = j_H(\mp \frac{d}{2}, t) = - \left[v_D n(\mp \frac{d}{2}, t) [\sigma_1 N + \sigma_2 N_1] - \frac{N_1}{\tau} \right]$$

Если ограничиться первым членом ряда ($m=0$):

$$J_H = \frac{4}{d} n_0 D(t) \exp \left[- \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right]$$

Если процессы адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности в молекулы не лимитируют диффузионного выхода водорода из металла в вакуум, то полученное соотношение позволяет определить связь достижения времени максимума термогазовыделения в режиме линейного нагрева с величиной энергии активации диффузии водорода.

$$\frac{\partial J_H}{\partial t} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial D}{\partial t} = D \frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)^2} \beta = D \frac{E_a}{kT^2} \beta, \quad T = T_0 + \beta t.$$

Получено уравнение для определения времени t_{\max} или температуры $T_{\max} = T_0 + \beta t_{\max}$ достижения максимума термогазовыделения в режиме линейного нагрева [10,49,50].

$$x \exp x = \frac{E_a}{k T_{\max}} \exp \left(\frac{E_a}{k T_{\max}} \right) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{d^2 \beta},$$

$$x = \frac{E_a}{k T_{\max}}$$

Поскольку слева стоит монотонно растущая функция $x \exp x$, то видно, что с увеличением толщины образца d и скорости нагрева β положение максимума термогазовыделения будет смещаться в высокотемпературную область – что соответствует эксперименту-см. табл. 2.

Был изучен процесс термогазовыделения из Ti толщиной с 0,15 до 1,05 мм при насыщении водородом образцов методом Сивертса: $P=2\text{атм}$; $t=60\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$.

В табл. 3 и на рис. 14 представлены экспериментальные результаты и зависимость температуры T_{max} достижения максимума ТСГВ от толщины материала для первого и второго пиков.

Таблица 3. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума ТСГВ от толщины образца титана. (насыщение водородом методом Сивертса: $P=2\text{атм}$; $t=60\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$)

Толщина материала, мм		Концентрация водорода, масс%	Температура T_{max} , °C	
			первый пик	второй пик
0,15		0,56	575	645
0,20	1	0,42	594	673
	2		597	668
0,27	1	0,54	600	690
	2		593	691
0,51	1	0,53	601	735
	2		616	727
0,93		0,33	640	753
1,05	1	0,32	652	792
	2		648	805

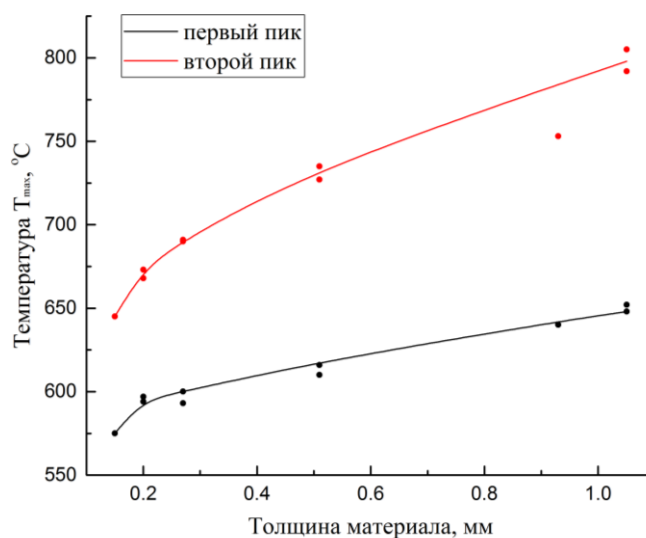


Рис. 14. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума ТСГВ от толщины образца титана (насыщение водородом методом Сивертса: $P=2\text{атм}$; $t=20\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$)

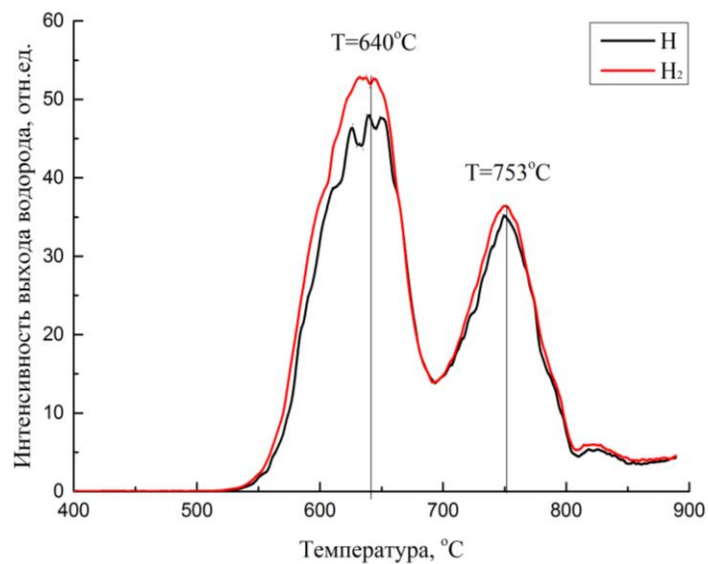
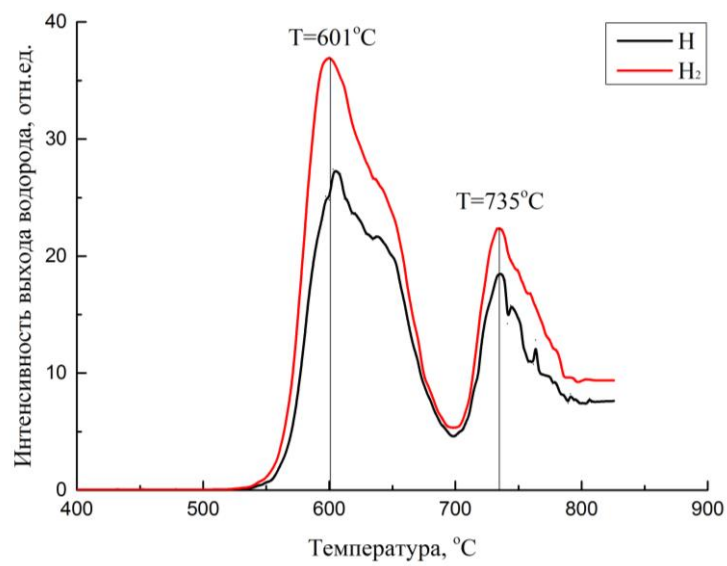
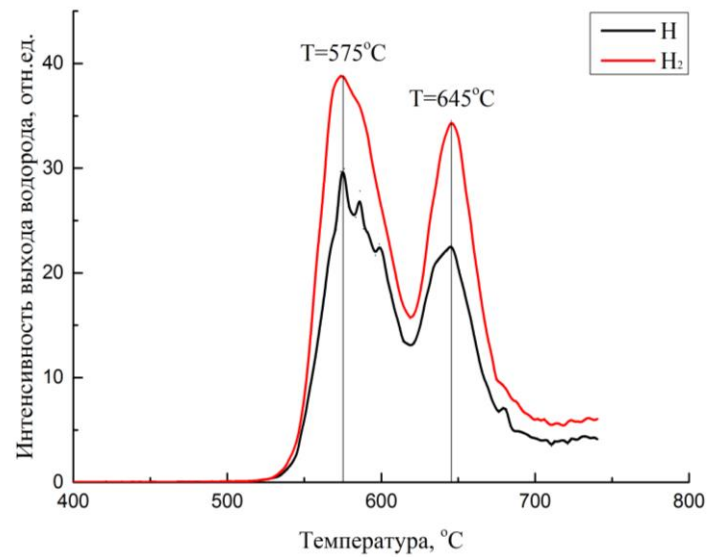
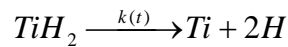


Рис. 15. Экспериментальные результаты по термостимулированному газовыделению из Ti при различной толщине образцов $d = 0,15$, $0,51$ и $0,93$ мм.

Причиной появления второго максимума на кривой термогазовыделения из титана насыщенного водородом методом Сиверта, может служить разложение гидрида титана при температурах выше 600 °С:



В этом случае каждая точка плоского образца служит источником водорода с производительностью $\psi(x,t) = 2k_0(t)f(x,t)$, (см⁻³с⁻¹), где $f(x,t)$ – концентрация TiH₂ в точке с координатой x в момент времени t определяется уравнением первого порядка:

$$\frac{df(x,t)}{dt} = -k_0(t)f(x,t),$$

$$k(t) = k_0 \exp\left[-\frac{E}{k(T_0 + \beta t)}\right]$$

Здесь $k(t)$ относительная вероятность (с⁻¹) распада гидрида титана $\text{TiH}_2 \xrightarrow{k(t)} \text{Ti} + 2\text{H}$, k_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации распада гидрида титана в объеме материала.

Решением уравнения служит функция:

$$f(x,t) = f(x,0) \exp\left[-\int_0^t k_0(\tau) d\tau\right].$$

В этом случае концентрация атомов водорода определяется неоднородным уравнением диффузии:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial x} - D(t) \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = \psi(x,t),$$

$$D(t) = D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)}\right]$$

С граничными и начальными условиями:

$$\mp D(t) \frac{\partial n(x)}{\partial x} \Big|_{x=\mp \frac{d}{2}} = j_H \left(\mp \frac{d}{2}, t\right) = -\left[\nu_D n\left(\mp \frac{d}{2}, t\right) [\sigma_1 N + \sigma_2 N_1] - \frac{N_1}{\tau} \right],$$

$$n(x, t = 0) = n_0(x).$$

Решение неоднородного уравнения равно сумме полученного раньше решения однородного уравнения $n(x,t)$ с ненулевыми начальными условиями

$n(x,t=0) = n_0$ и решения неоднородного уравнения с нулевыми начальными условиями:

$$n_1(x,t) = \int_0^{t+d/2} \int_{-d/2}^{d/2} \left[\frac{2}{d} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T)dT} \cos \frac{2m+1}{d} \pi x \cos \frac{2m+1}{d} \pi \xi \right] \psi(\xi, \tau) d\xi d\tau.$$

При равномерном начальном распределении TiH_2 в объеме образца ($-d/2 < \xi < +d/2$):

$$\psi(\xi, \tau) = \psi(\tau) = 2k(\tau) f_{\text{TiH}_2}(0) \exp\left[-\int_0^{\tau} k(T)dT\right]:$$

$$\begin{aligned} n_1(x,t) &= \frac{4}{\pi} \int_0^{t+d/2} \int_{-d/2}^{d/2} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T)dT} \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi x\right) \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi \xi\right) \psi(\tau) d\xi d\tau = \\ &= \frac{8}{\pi} f_{\text{TiH}_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m \cos \frac{2m+1}{d} \pi x}{2m+1} \int_0^t d\tau k(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T)dT - \int_0^{\tau} k(T)dT} \end{aligned}$$

Плотность потока водорода с поверхности пластины ($x = \pm d/2$), обусловленная термическим разложением TiH_2 и диффузионным выходом водорода равна:

$$J_{1H} = \mp D \frac{\partial n_1(\mp \frac{d}{2}, t)}{\partial x} = \frac{8}{d} D(t) f_{\text{TiH}_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^t d\tau k(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T)dT - \int_0^{\tau} k(T)dT}$$

Полный поток с учетом диффузионной составляющей междуузельного водорода ($n_0 \neq 0$):

$$J_{\Sigma H} = \frac{4}{d} n_0 D(t) \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau)d\tau} + \frac{8}{d} D(t) f_{\text{TiH}_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^t d\tau k(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T)dT - \int_0^{\tau} k(T)dT}$$

Полученная зависимость имеет два максимума - первый, связанный с диффузионным выходом водорода из объема металла, второй с распадом гидрида титана и последующим диффузионным выходом водорода.

3. Освоение методов численного решения уравнений диффузии

Видную роль играют изучения процессов диффузия водорода всегда в развитии техники и естествознания. Диффузия водорода в металлах является одной из актуальных проблем материаловедения. Многие водород-индуцированные дефекты в металлах создаются проникающим водородом.

Численное моделирование процессов диффузии водорода в металлах в настоящее время приобретает все более значительную роль в связи с тем, что для современной науки и техники необходим достоверный прогноз таких процессов, экспериментальное изучение которых в лабораторных или натуральных условиях очень сложно и дорого, а в некоторых случаях просто невозможно. Таким образом, моделирование является хорошим выбором.

Для того, чтобы моделировать процессы диффузия водорода в стали, мы рассмотрели физико-математическую модель с помощью профессионального программного обеспечения «МАТЛАБ», которое является пакетом прикладных программ для решения задач технических вычислений и одноимённым языком программирования, используемым в этом пакете [46].

Как основной метод, мы применили метод конечных разностей, который является численным методом решения дифференциальных уравнений, основанный на замене производных разностными схемами [47], также используемыми для решения проблемы теплообмена.

3.1 Моделирование процессов термогазовыделения

3.1.1 Уравнение диффузии водорода в металлах

Уравнение диффузии представлено ниже [48]:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

где, x – координата перпендикулярная поверхности пластины; D – коэффициент диффузии; τ – время диффузии водорода, n – концентрация водорода.

3.1.2 Численные методы решения уравнения

Диффузия в водородной подсистеме металлической пластины толщиной d описывается уравнением:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

Со следующими граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= v_D n(0, t) \\ D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -v_D n(d, t) \\ n(x, t = 0) &= n_0 \end{aligned}$$

Концентрации атомов Н на глубине x в момент времени t равна $n(x, t)$. Диффузия атомов Н происходит со скоростью v_D и коэффициентом диффузии D . В условиях линейного нагрева температура образца изменяется во закону:

$$T = T_0 + \beta t$$

Величина $\beta = 0,5-10$ град/сек.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), v_D = v_{D0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), D = \frac{l_D^2}{\tau_D}, v_D = \frac{l_D}{\tau_D}$$

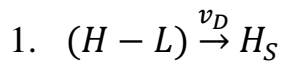
Здесь: E – энергия активации диффузии атома Н в металле; l_D – длина диффузионного скача ($10^{-5} - 10^{-6}$ см); τ_D – время между диффузионными перескоками атома в решетке. Энергия активации диффузии атома Н и коэффициент диффузии Н в разных металлах представлены в таблице 4.

Таблица 4. Энергия активации диффузии атома Н и коэффициент диффузии Н в разных металлах [49].

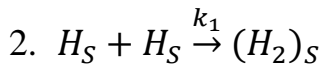
Металл	$E, \text{эВ}$	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$
Zr/H	0,4	$3,71 \cdot 10^{-3}$
Ni/H	0,42	$6,9 \cdot 10^{-3}$
Pd/H	0,23	$2,9 \cdot 10^{-3}$

3.1.3 Решение системы кинетических уравнений совместно с уравнением диффузии

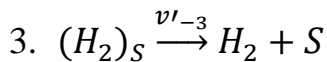
Атомы водорода могут диффузионно выходить на поверхность со скоростью v_D . Атомы водорода рекомбинируют на поверхности в молекулы. Молекулы десорбируются с вероятностью v'_{-3} . Стадийная модель такого процесса имеет вид [49]:



Диффузионный выход атома Н на поверхность из невозбужденной связи со скоростью v_D ;



Рекомбинация атомов на поверхности;



Десорбция молекул.

Здесь: v_D – скорость диффузионного выхода водорода на поверхность; k – скорость реакции диффузионной рекомбинации атомов Н; v'_{-3} – относительная вероятность десорбции.

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени t : $H_S \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_S \rightarrow N_2(t)$, $(H_2^v)_S \rightarrow N_2^v(t)$. Изменение концентраций адсорбата со временем описывается системой дифференциальных кинетических уравнений [10,50]:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= v_D n(0, t) \sigma_1 N - k_1 N_1^2 \\ \frac{dN_2}{dt} &= k_1 N_1^2 + v_D n(0, t) \sigma_2 N_1 - v'_{-3} N_2 \\ N_0 &= N + N_1 + N_2\end{aligned}$$

Здесь $N_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ полное число мест адсорбции на поверхности.

Данная система позволяет вычислить плотность потока десорбирующихся молекул водорода:

$$I = v'_{-3} N_2$$

$$v'_{-3} = v'_{-30} \exp\left(-\frac{q_3 + E_3}{kT}\right);$$

$$v'_{-30} = 10^7 \div 10^8 \text{ с}^{-1};$$

$$\sigma_1 \sim 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \text{ см}^2;$$

$$\sigma_2 \sim 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \text{ см}^2;$$

$$k_1 = 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}.$$

σ_1 – сечение адсорбции атома Н-водорода на поверхности;

E_1 – энергия активации адсорбции атома Н-водорода на поверхности;

σ_2 – сечение ударном рекомбинации атома Н с адсорбированным атомом Н на поверхности;

E_2 – энергия активации ударном рекомбинации атома Н на поверхности;

k_1 – скорость реакции диффузионной рекомбинации атомов Н;

E_k – энергия активации диффузионной рекомбинации атомов Н на поверхности;

v'_{-3} – относительная вероятность десорбции;

$q_3 + E_3$ – энергия активации десорбции молекулы Н₂ с поверхности.

3.2 Конечно-разностный метод

Уравнение диффузии является дифференциальным уравнением в частных производных.

В работе [51] изложены основы теории разностных схем и применения этой теории для изучения численных алгоритмов решения на ЭВМ типичных задач математической физики. В дано систематическое изложение основных вопросов теории, иллюстрируемых на задачах для обыкновенных дифференциальных уравнений, уравнений параболического, эллиптического и гиперболического типов. Рассматриваются, прежде всего, те схемы (или их простейшие модели), которые представляют практический интерес, т. е. пригодны для решения конкретных задач на ЭВМ.

Основное внимание уделяется написанию разностной схемы и

теоретическому (априорному) исследованию ее свойств (погрешности аппроксимации, устойчивости, сходимости и точности), а также вычислительным алгоритмам для решения разностных уравнений, получающихся при сеточной аппроксимации. Формулируются конструктивные принципы (такие, как требования однородности и консервативности, суммарной аппроксимации и др.), которые теоретически обоснованы для линейных и проверены на практике для нелинейных задач. Эффективность общей теории разностных схем, в особенности теории устойчивости, проиллюстрирована на большом числе примеров, причем даже для простейших уравнений с постоянными коэффициентами общая теория дает не улучшаемые результаты.

Следует отметить, что для теории разностных схем типично предположение о том, что решение исходной задачи для дифференциального уравнения существует и имеет нужное по ходу изложения число производных, обеспечивающих максимальный порядок аппроксимации.

Для того, чтобы создать программу для моделирования, нам необходимо определить следующие величины: «Начальная температура (T_0 , Цельсия)»; «Максимальная температура (T_{end} , Цельсия)»; «Величина $a = 0,5-10$ ($T=T_0+at$) ($^{\circ}C/c$)»; «Толщина метала (d , мм)»; «Время (t_{end} , с)»; «Коэффициент диффузии (D_0 , $10^{-3} \text{ см}^2/c$)»; «Энергия активации диффузии атома Н в металле (E_0 , эВ)»; «Длина диффузионного скачка (l_D , 10^{-6} см)»; «Плотность водорода (ρ_0 , г/см³)»; «Энергия активации адсорбции атома Н на поверхности (E_1 , эВ)»; «Энергия активации ударном рекомбинации атома Н на поверхности (E_2 , эВ)»; «Энергия активации диффузионной рекомбинации атомов Н на поверхности (E_k , эВ)»; «относительная вероятность десорбции (ν_0 , 10^7 с^{-1})»; «Энергия активации десорбции молекулы Н₂ с поверхности ($q+E$, эВ)».

В работе [3] получено уравнение диффузии водорода в металлах, которое является необходимым уравнением для моделирования:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}$$

Чтобы привести уравнение к методу конечных-разностей, уравнения

выполним следующее преобразование:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial \tau} &= D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial n}{\partial \tau} &= \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau} \\ \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2} \\ \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau} &= D \left(\frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2} \right) \\ A_i n_{i+1}^{n+1} - B_i n_{i,j}^{n+1} + C_i n_{i-1,j}^{n+1} &= F_i \\ \left\{ \begin{array}{l} A_i = \frac{D}{h^2} \\ B_i = \frac{D}{h^2} + \frac{1}{\tau} \\ C_i = \frac{D}{h^2} \\ F_i = -\frac{1}{\tau} n_i^n \end{array} \right. \\ n_i &= \alpha_i n_{i+1} + \beta_i \\ \left\{ \begin{array}{l} \alpha_i = \frac{A_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \\ \beta_i = \frac{E_i \beta_{i-1} - F_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Поскольку мы будем использовать неявную разностную схему, то левое граничное условие необходимо для определения первых прогоночных коэффициентов α_1 и β_1 из соотношения $n_1 = \alpha_1 n_2 + \beta_1$.

Итак,

$$\begin{aligned} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= v_D n(0, t) \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \frac{v_D}{D} n_1 = \frac{1}{l_D} n_1 \end{aligned}$$

Разложим функцию $n(x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x=0$ до членов второго порядка малости относительно h :

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right|_{x=0}^{n+1}$$

Используя уравнение диффузии получим:

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=0}^{n+1}$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=0}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{n_1^{n+1} - n_1^n}{\tau} = \frac{1}{l_D} n_1^{n+1}$$

Тогда,

$$\frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D\tau} n_1^{n+1} + \frac{h}{2D\tau} n_1^n = \frac{1}{l_D} n_1^{n+1}$$

Или:

$$n_1^{n+1} = \frac{2D\tau l_D}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} n_2^{n+1} + \frac{h^2 l_D}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} n_1^n$$

Таким образом,

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{2D\tau l_D}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} \\ \beta_1 = \frac{h^2 l_D n_1^n}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} \end{cases}$$

Определим n_N используя правое граничное условие:

$$D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = -v_D n(d, t)$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = -\frac{v_D}{D} n_N = -\frac{1}{l_D} n_N$$

$$n_{N-1}^{n+1} = n_N^{n+1} - h \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=d}^{n+1}$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=d}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{n_N^{n+1} - n_N^n}{\tau} = -\frac{1}{l_D} n_N^{n+1}$$

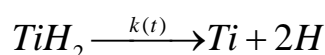
$$\frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D\tau} n_N^{n+1} - \frac{h}{2D\tau} n_N^n = -\frac{1}{l_D} n_N^{n+1}$$

$$n_{N-1} = \alpha_{N-1}n_N + \beta_{N-1}$$

Таким образом,

$$n_N^{n+1} = \frac{h^2 l_D n_N^n + 2D\tau l_D \beta_{N-1}}{h^2 l_D + 2D\tau [h + l_D (1 - \alpha_{N-1})]}$$

На кривой термогазовыделения из Ti насыщенного водородом методом Сивертса, причиной появления второго максимума может служить разложение гидрида титана при температурах выше 600 °C:



В этом случае каждая точка плоского образца служит источником водорода с производительностью:

$$\psi(x, t) = 2k(t)f(x, 0) \exp \left[- \int_0^t k(\tau) d\tau \right],$$

$$f(x, 0) = f_0, \quad k(t) = k_0 \exp \left(- \frac{E}{kT} \right).$$

где $f(x, t)$ – концентрация TiH_2 в точке с координатой x в момент времени t , $k(t)$ относительная вероятность (s^{-1}) распада гидрида титана $TiH_2 \xrightarrow{k(t)} Ti + 2H$, k_0 предэкспоненциальный множитель, E энергия активации распада гидрида титана в объеме материала.

В этом случае концентрация атомов водорода определяется неоднородным уравнением диффузии:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} - D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \psi(x, t), \quad D = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right).$$

Для того, чтобы позволить уравнению пойдти к методу конечно-разностей, мы сделали следующую модификацию:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} - D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \psi(x, t),$$

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau},$$

$$\frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2},$$

$$\psi(x, t) = 2k(t)f(x, 0) \exp \left[- \int_0^t k(\tau) d\tau \right].$$

Используя приведенную выше формулу получим:

$$\frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau} - D \left(\frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2} \right) = 2k(n)f_0 \exp \left[- \int_0^n k(\tau) d\tau \right],$$

Таким образом,

$$A_i n_{i+1}^{n+1} - B_i n_{i,j}^{n+1} + C_i n_{i-1,j}^{n+1} = F_i,$$

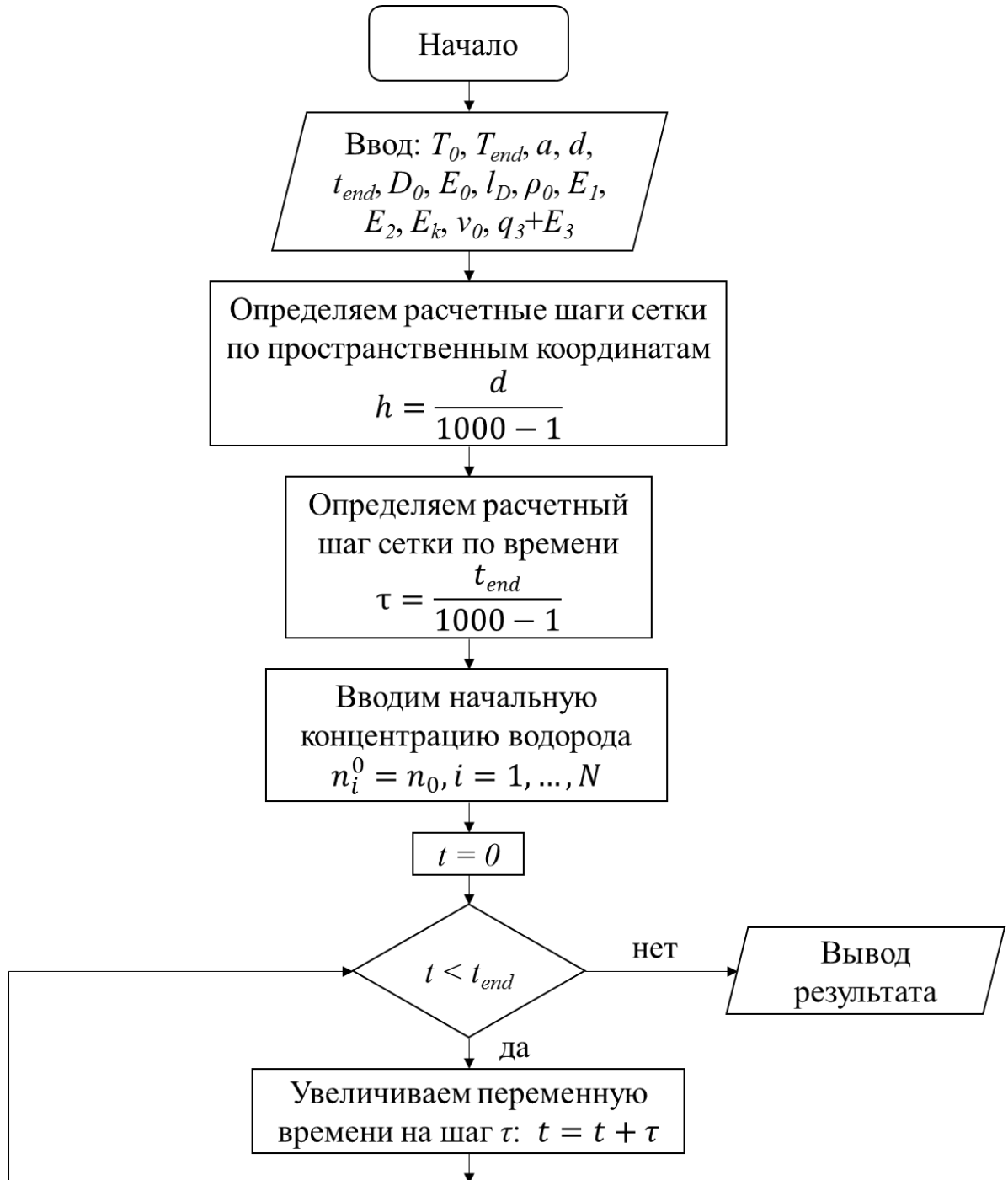
$$\left\{ \begin{array}{l} A_i = C_i = \frac{D}{h^2} \\ B_i = \frac{D}{h^2} + \frac{1}{\tau} \\ F_i = -\frac{1}{\tau} n_i^n - 2kf_0 \exp \left[- \int_0^n k(\tau) d\tau \right] \end{array} \right. ,$$

$$n_i = \alpha_i n_{i+1} + \beta_i,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_i = \frac{A_i}{B_i - F_i \alpha_{i-1}} \\ \beta_i = \frac{F_i \beta_{i-1} - F_i}{B_i - F_i \alpha_{i-1}} \end{array} \right. .$$

3.3 Блок-схема программы

Блок-схема разработанной нами программы моделирования представлена на рис 16.



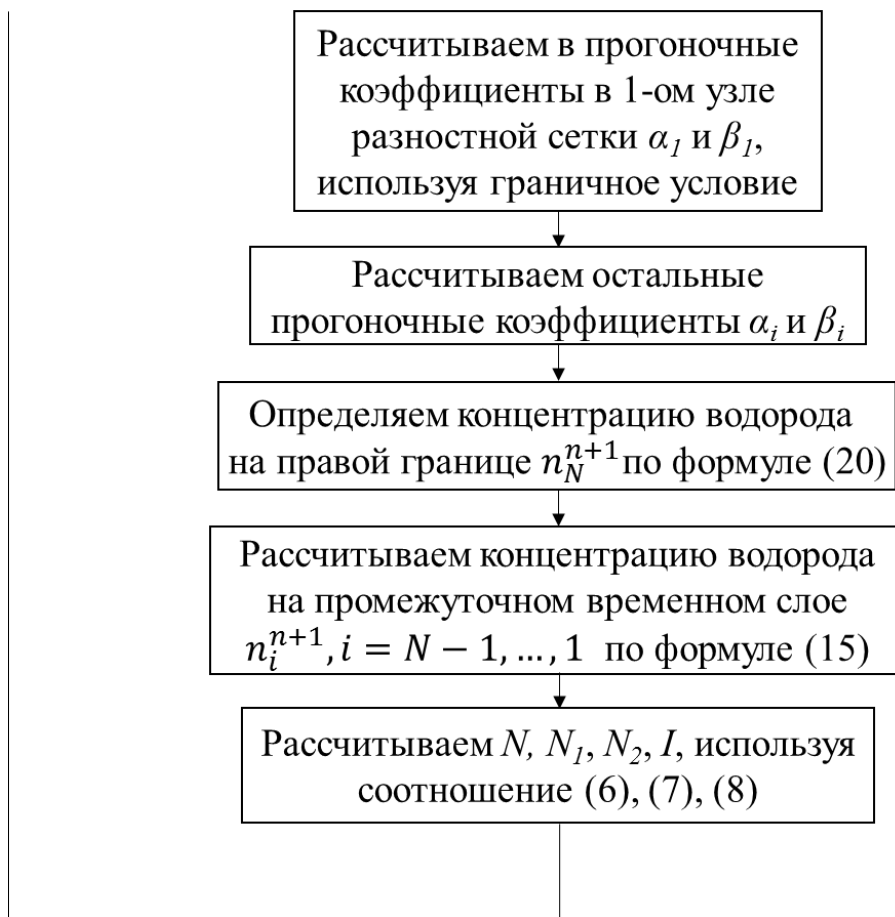
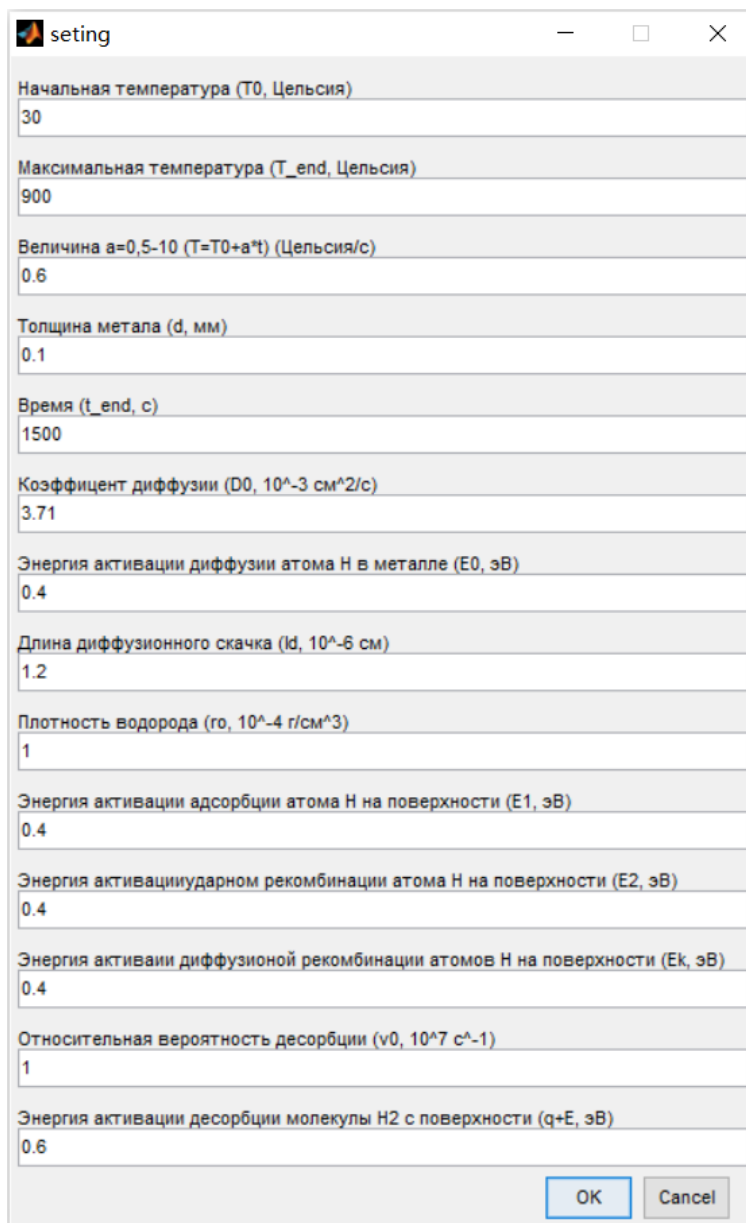


Рис. 16. Блок-схема программы моделирования.

3.4 Результаты и обсуждение

Во-первых, нам нужно ввести библиотеку параметров моделирования, данные параметры по умолчанию приведены ниже:



The image shows a window titled 'setting' with a list of input fields for simulation parameters. The parameters and their values are as follows:

Parameter Name	Value
Начальная температура (T_0 , Цельсия)	30
Максимальная температура (T_{end} , Цельсия)	900
Величина $a=0,5-10$ ($T=T_0+a*t$) (Цельсия/с)	0.6
Толщина металла (d , мм)	0.1
Время (t_{end} , с)	1500
Коэффициент диффузии (D_0 , 10^{-3} см ² /с)	3.71
Энергия активации диффузии атома Н в металле (E_0 , эВ)	0.4
Длина диффузионного скачка (l_D , 10^{-6} см)	1.2
Плотность водорода (ρ_0 , 10^{-4} г/см ³)	1
Энергия активации адсорбции атома Н на поверхности (E_1 , эВ)	0.4
Энергия активациударном рекомбинации атома Н на поверхности (E_2 , эВ)	0.4
Энергия активации диффузионной рекомбинации атомов Н на поверхности (E_k , эВ)	0.4
Относительная вероятность десорбции (v_0 , 10^7 с ⁻¹)	1
Энергия активации десорбции молекулы Н ₂ с поверхности ($q+E$, эВ)	0.6

At the bottom right of the dialog box, there are two buttons: 'OK' and 'Cancel'.

Рис. 17. Параметры моделирования по умолчанию.

где, начальная температура T_0 : 30 °С; максимальная температура T_{end} : 900 °С; величина a : 0,6 °С/с; толщина металла d : 0,1 мм; время t_{end} : 1500 с; коэффициент диффузии D_0 : $3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с; энергия активации диффузии атома Н в металле E_0 : 0,4 эВ; длина диффузионного скачка l_D : $1,2 \cdot 10^{-6}$ см; плотность водорода ρ_0 : $1 \cdot 10^{-4}$

g/cm^3 ; энергия активации адсорбции атома Н на поверхности E_1 : 0,4 эВ; энергия активации ударном рекомбинации атома Н на поверхности E_2 : 0,4 эВ; энергия активации диффузионной рекомбинации атомов Н на поверхности E_k : 0,4 эВ; относительная вероятность десорбции ν_0 : $1 \cdot 10^7 c^{-1}$; энергия активации десорбции молекулы H_2 с поверхности $q_3 + E_3$: 0,6 эВ.

Для данного отчета, мы представляем исходный результат по диффузию водорода про $d = 0.1$ мм, $a = 0,6$ °C/c, $D_0 = 3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_0 = 0,4$ эВ, $t = 500, 600, 700, 800$ с, на рисунке 3.

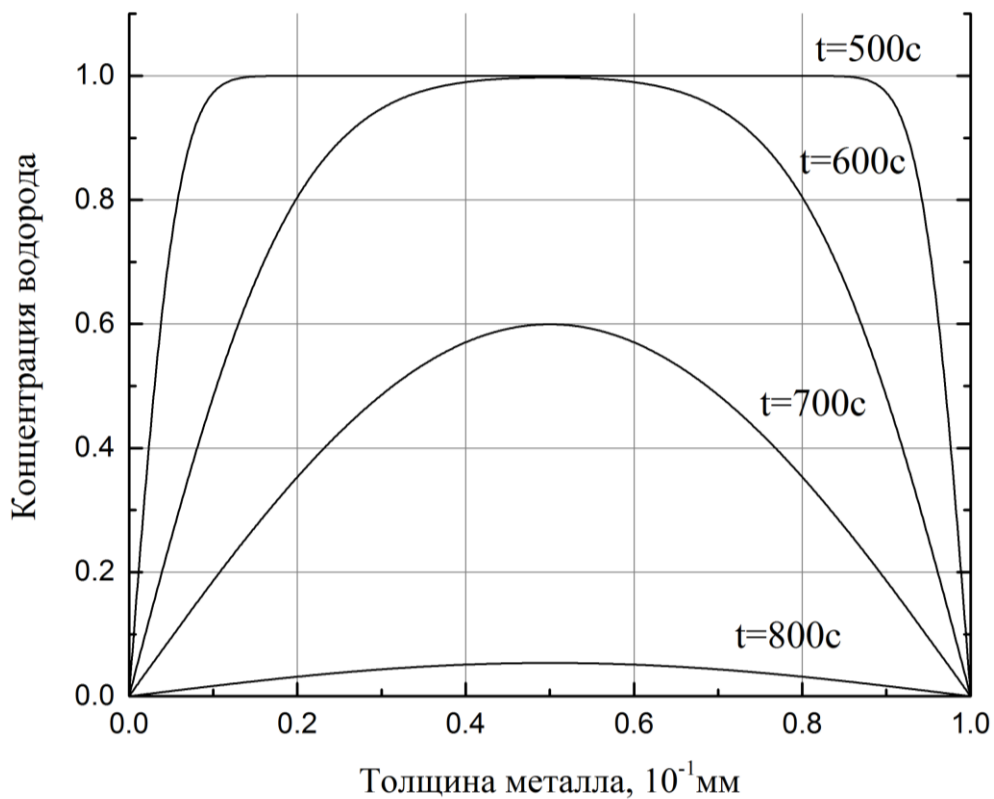


Рис. 18. Результат моделирования диффузионного распределения водорода в титане ($d = 0.1$ мм, $D_0 = 3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_0 = 0,4$ эВ, $t = 500, 600, 700, 800$ с).

На рис. 18, представлено распределение концентрации водорода в объеме металла в разное время. Далее мы изменили параметры моделирования, и получили результаты, представлены соответственные на Рисунках 19 и 20.

Результаты при изменениях параметры диффузии водорода:

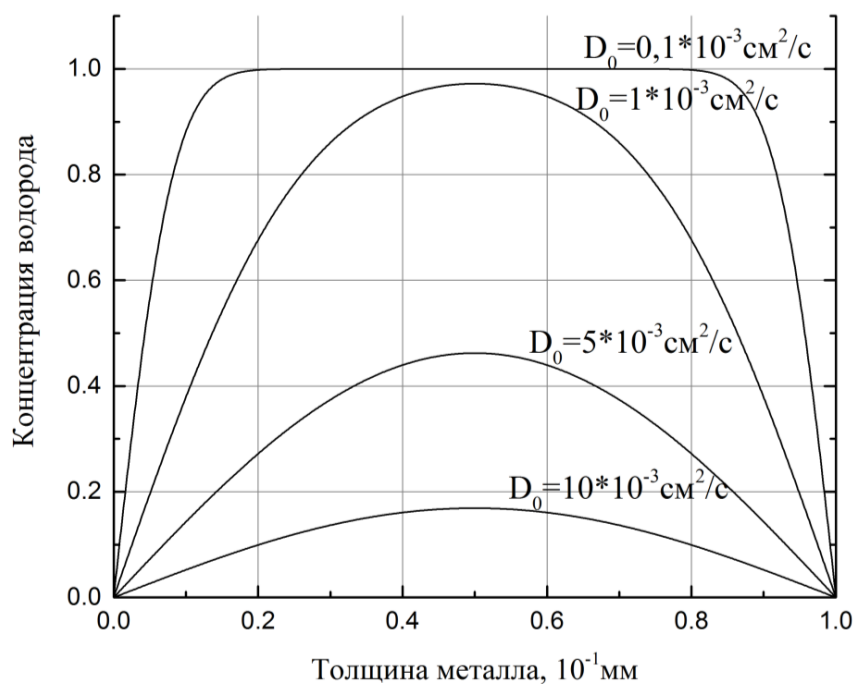


Рис. 19. Результат моделирования диффузионного распределения водорода для различных предэкспоненциальных множителей коэффициентов диффузии ($d = 0.1$ мм, $E_0 = 0,4$ эВ, $t = 700$ с, $D_0 = 0,1-10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$).

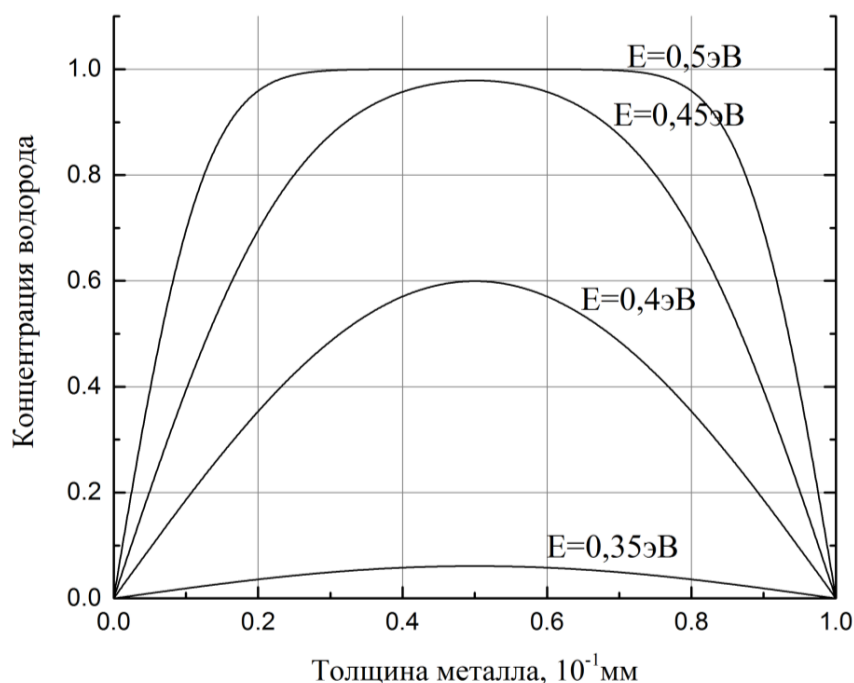


Рис. 20. Результат моделирования диффузионного распределения водорода для различных энергий активации диффузии ($d = 0.1$ мм, $D_0 = 3,71 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $t = 700$ с, $E_0 = 0,35-0,5$ эВ).

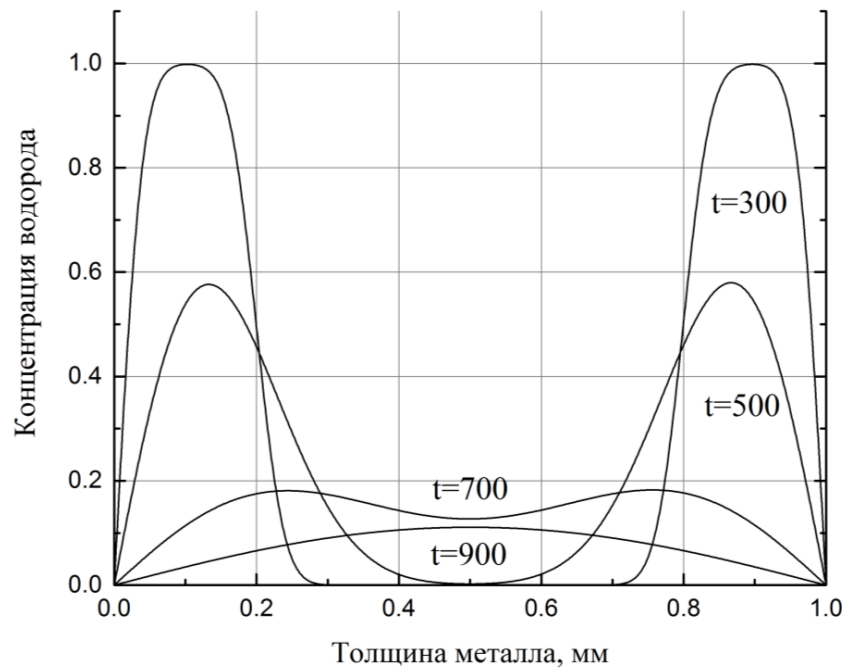


Рис. 21. Результат моделирования диффузионного распределения водорода в толстом материале (1мм), исходно насыщенном водородом только в приповерхностном слое 0,2 мм ($d=1\text{мм}$, $t=300-900\text{с}$, $E=0,45\text{эВ}$, $D_0=10^{-3}\text{см}^2/\text{с}$).

Из Рисунка 19 видно, что концентрация водорода в металле снижается с увеличением коэффициент диффузии. Из Рисунка 20 хорошо видно, что чем большее энергия активации диффузии, тем больше остаточные концентрации водорода. Таким образом, чем большее предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии и меньше энергии активации диффузии, тем быстрее происходит диффузия водорода в материале.

Моделирование термостимулированного газовыделения из образцов титана

различной толщины:

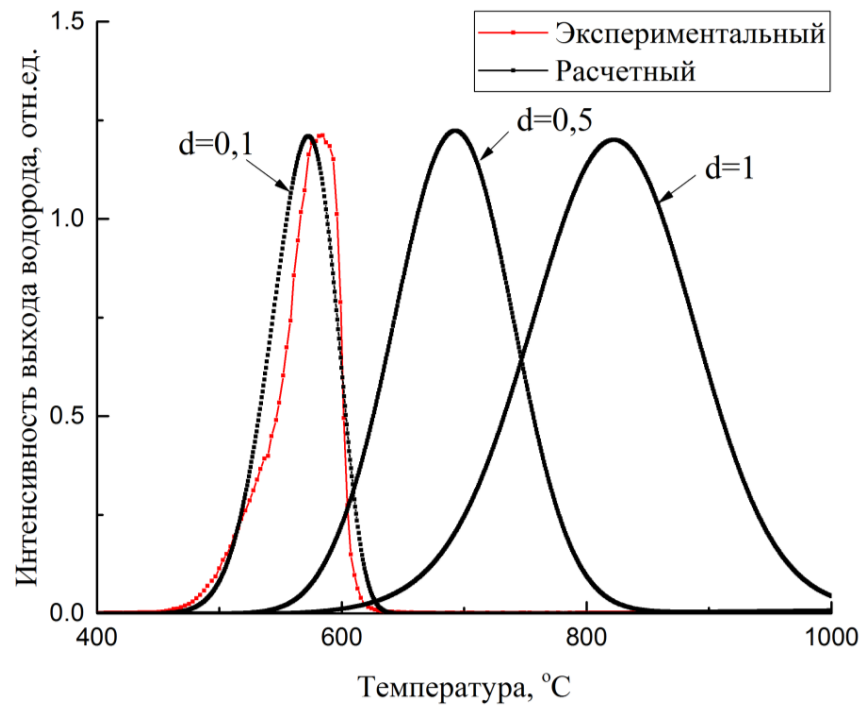


Рис. 22. Экспериментальные ($d = 0,1$ мм) и расчетные ($d = 0,1-1$ мм) результаты по термостимулированному газовыделению в Zr: $E=0,4$ эВ, $D_0=3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с.

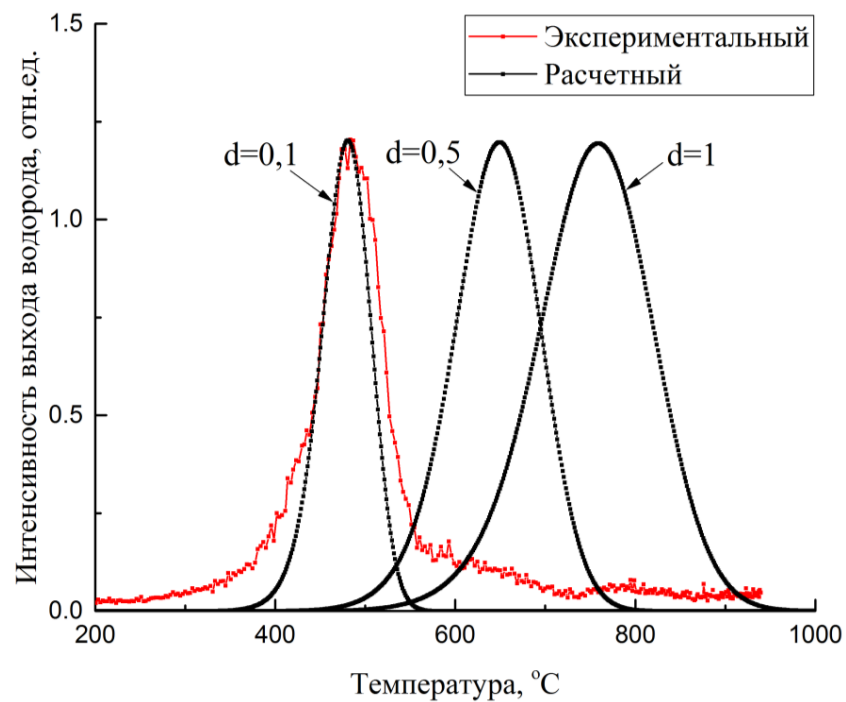


Рис. 23. Экспериментальные ($d = 0,1$ мм) и расчетные ($d = 0,1-1$ мм) результаты по термостимулированному газовыделению в Ni: $E=0,42$ эВ, $D_0=6,9 \cdot 10^{-3}$ см²/с.

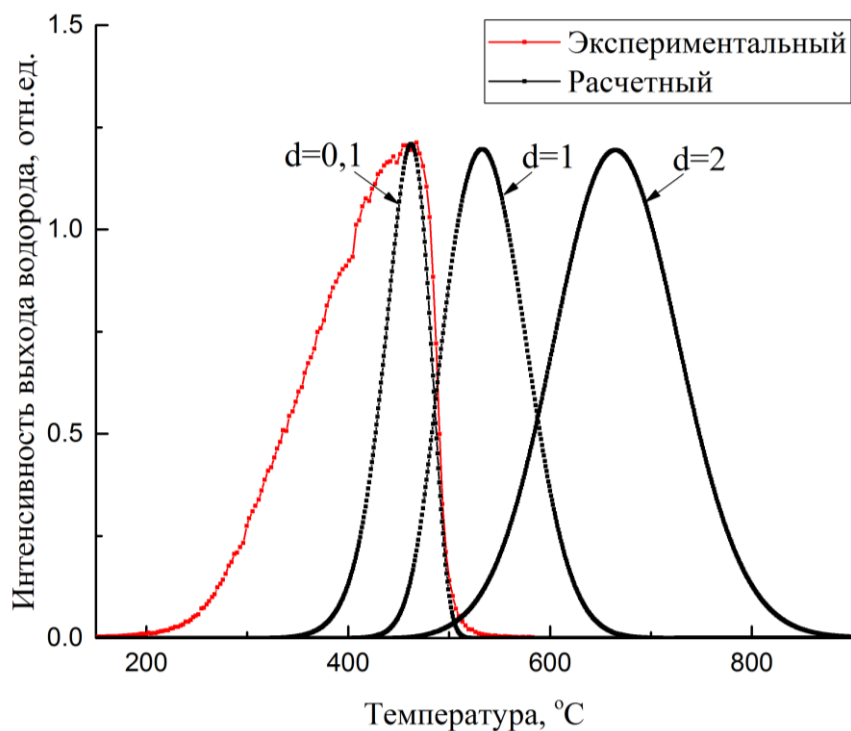


Рис. 24. Экспериментальные ($d = 0,1$ мм) и расчетные ($d = 0,1-2$ мм) результаты по термостимулированному газовыделению в Pd: $E=0,24$ эВ, $D_0=2,9 \cdot 10^{-3}$ см²/с

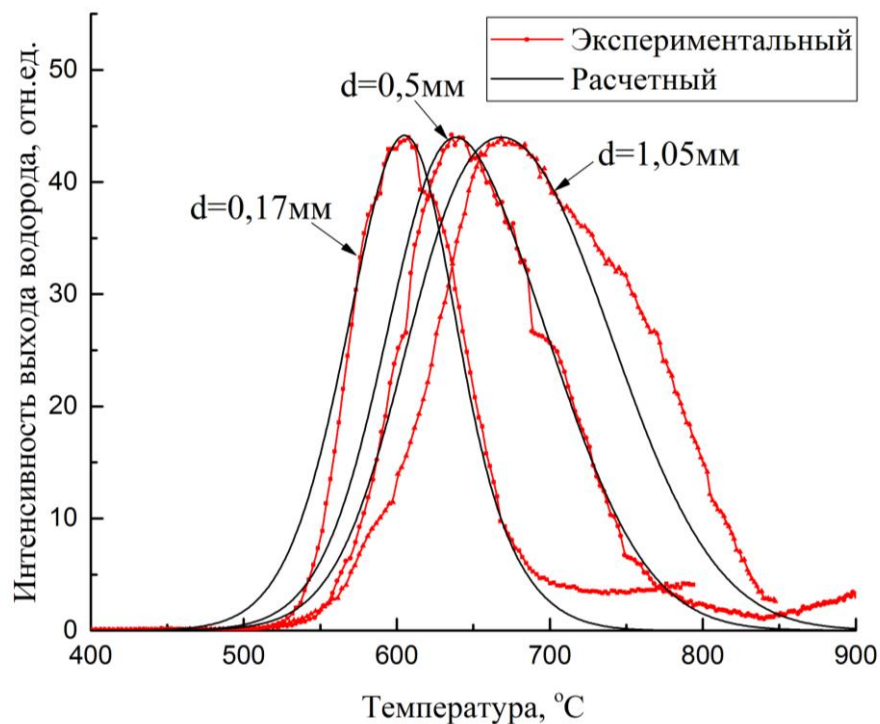


Рис. 25. Экспериментальные ($d=0,1$ мм) и расчетные ($d=0,1-1$ мм) результаты по термостимулированному газовыделению в Ti: $E=0,57$ эВ, $D_0=10^{-2}$ см²/с.

На рисунке 22-25, красная линия является экспериментальными относительными количествами плотности потока водорода выходящего из образца; черная линия – расчетные результаты. Видно, что 1) максимум газовой выделению в образцах различной толщины достигается при тем больших температурах, чем толще образец; 2) расчетные результаты хорошо соответствуют экспериментальным данным при $d = 0,1-1$ мм; 3) пики газовой выделению существенно сдвигаются в низкотемпературную область с уменьшением толщины пластины.

Расчетные результаты по термостимулированному газовой выделению из Ti насыщенного водородом методом Сиверса:

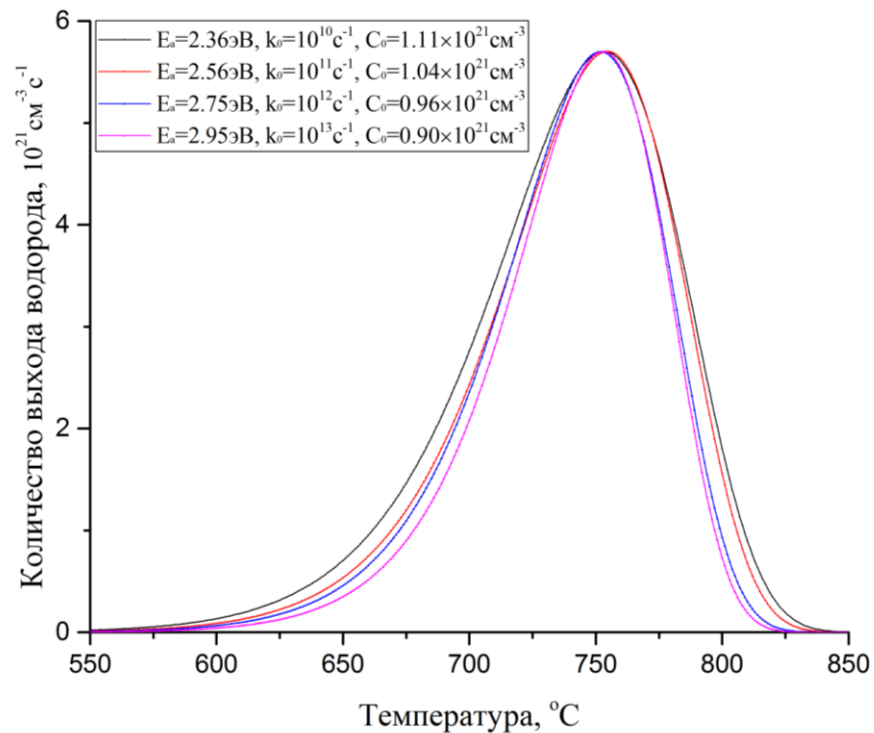


Рис. 26. Расчетные результаты десорбции водорода связанные с распадом гидрида титана при $T_{max}=753^{\circ}\text{C}$ $E=2,36-2,95 \text{ эВ}$ и $k_0=10^{10}-10^{13} \text{ с}^{-1}$;

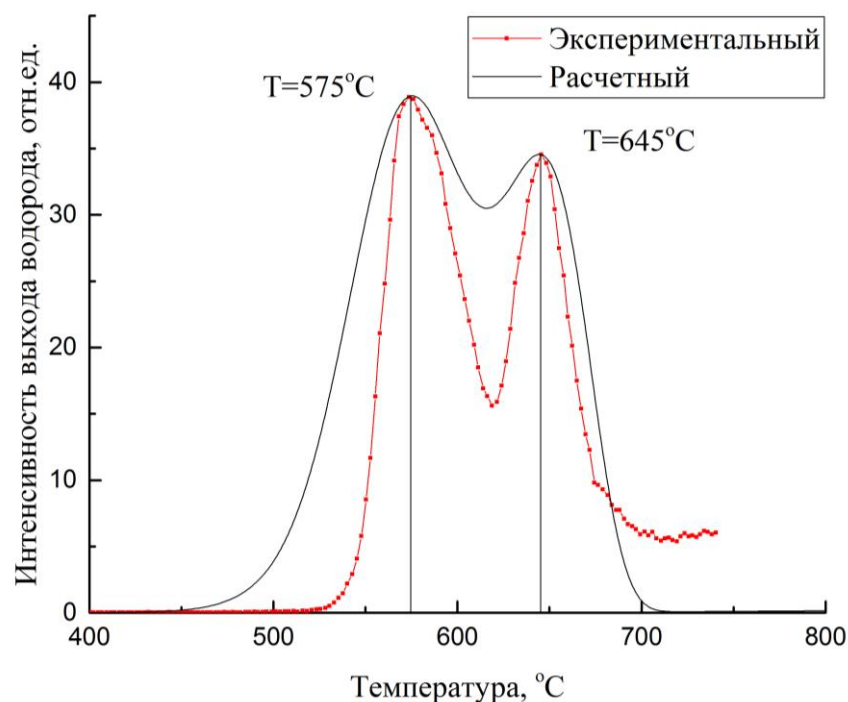


Рис. 27. Расчетные результаты по термостимулированному газовыделению из Ti при параметрах: $E_a=0,55\text{эВ}$, $D_0=10^{-2}\text{см}^2/\text{с}$, $E=2,64\text{эВ}$, $k_0=10^{13}\text{с}^{-1}$; насыщение водородом методом Сивертса: $P=2\text{атм}$; $t=60\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$; $d=0,15\text{мм}$; $C=0,56\text{масс}\%$.

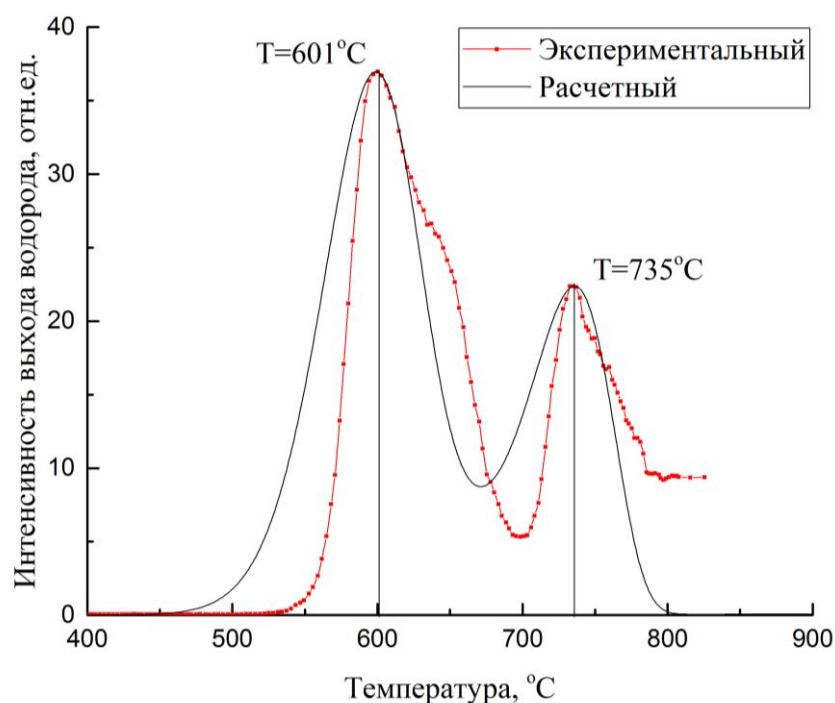


Рис. 28. Расчетные результаты по термостимулированному газовыделению из Ti при параметрах: $E_a=0,4\text{эВ}$, $D_0=10^{-2}\text{см}^2/\text{с}$, $E=2,90\text{эВ}$, $k_0=10^{13}\text{с}^{-1}$; насыщение водородом методом Сивертса: $P=2\text{атм}$; $t=60\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$; $d=0,53\text{мм}$; $C=0,53\text{масс}\%$.

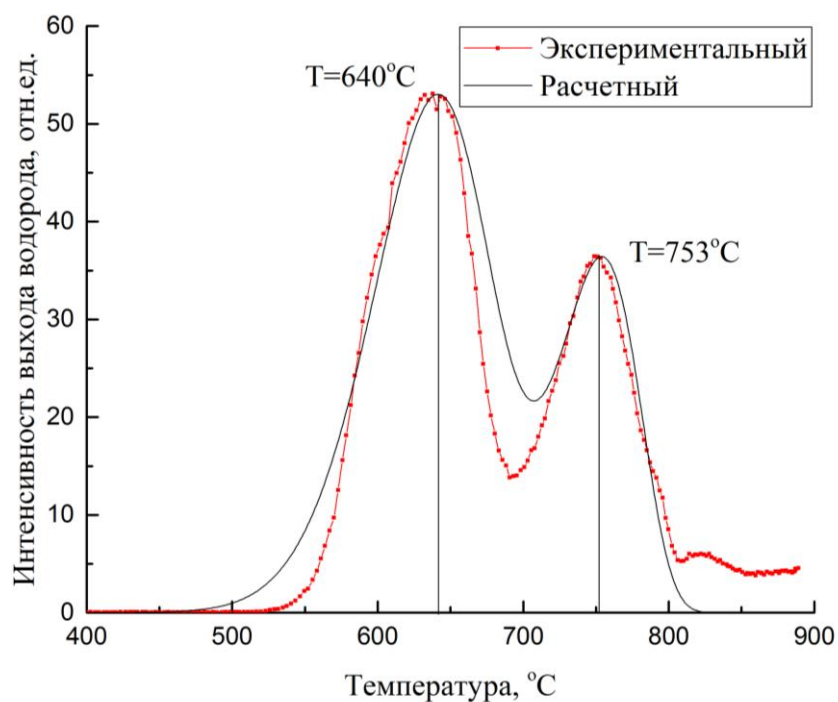


Рис. 29. Расчетные результаты по термостимулированному газовыделению из Ti при параметрах: $E_a=0,55\text{эВ}$, $D_0=10^{-2}\text{см}^2/\text{с}$, $E=2,95\text{эВ}$, $k_0=10^{13}\text{с}^{-1}$; насыщение водородом методом Сивертса: $P=2\text{атм}$; $t=60\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$; $d=0,93\text{мм}$; $C=0,33\text{масс}\%$.

На рисунке 27-29, красная линия – экспериментальная плотность потока газовыделения водорода из образца (Ti: $d=0,15; 0,53, 0,93\text{мм}$) насыщенного водородом методом Сивертса; черная линия – расчетные результаты. Видно, что расчетные результаты адекватны экспериментальным данным.

Приложение

Текст программы:

```
function fun()
options={'Начальная температура (T0, Цельсия)', 'Максимальная температура
(T_end, Цельсия)', 'Величина a=0,5-10 (T=T0+a*t) (Цельсия/с)', 'Толщина металла
(d, мм)', 'Время (t_end, с)', 'Коэффициент диффузии (D0, 10^-3 см^2/с)', 'Энергия
активации диффузии атома Н в металле (E0, эВ)', 'Длина диффузионного скачка
(ld, 10^-6 см)', 'Плотность водорода (rho, 10^-4 г/см^3)', 'Энергия активации
адсорбции атома Н на поверхности (E1, эВ)', 'Энергия активации ударном
рекомбинации атома Н на поверхности (E2, эВ)', 'Энергия активации
диффузионной рекомбинации атомов Н на поверхности (Ek, эВ)', 'Относительная
вероятность десорбции (v0, 10^7 с^-1)', 'Энергия активации десорбции молекулы
Н2 с поверхности (q+E, эВ)'};
topic='seting';
lines=1;
def={'30','900','0.6','0.1','1500','3.71','0.4','1.2','1','0.4','0.4','0.4','1','0.6'};
h=inputdlg(options,topic,lines,def);
T0=eval(h{1});
T_end=eval(h{2});
Y=eval(h{3});
L=0.1*eval(h{4});
t_end=eval(h{5});
D0=0.001*eval(h{6});
E=eval(h{7});
ld=0.000001*eval(h{8});
C0=0.0001*eval(h{9});
E1=eval(h{10});
E2=eval(h{11});
Ek=eval(h{12});
```

```

v0=10000000*eval(h{13});
qE=eval(h{14});

N=1000;
M=1000;
h=L/(N-1);      % шаг по пространства
tao=t_end/(M-1); % шаг по времени

t=0;
C=ones(N);
T1=ones(N);
A=ones(N-1,1);
B=ones(N-1,1);
C1=ones(N-1,1);
F=ones(N-1,1);
alfa=ones(N-1,1);
beta=ones(N-1,1);
I=ones(M-1,1);
b=1;
n1=0;
n2=0;

% Начальное значение
for a=1:N
    C(a)=C0;
end

% Метод конечных разностей
while t<t_end
    t=t+tao;

```

$T=T_0+Y*t;$

if $T \geq T_end$

$T=T_end;$

end

$D=D_0*\exp(-E/(8.62*0.00001*T));$

$eb1=0.000000000000000001*\exp(-E1/(8.62*0.00001*T));$

$eb2=0.000000000000000001*\exp(-E2/(8.62*0.00001*T));$

$k=0.000000000000000001*\exp(-Ek/(8.62*0.00001*T));$

$n_0=10000000000000000;$

$n=n_0-n_1-n_2;$

$\alpha(1)=2*D*\tau_0*ld/(h*h*ld+2*D*\tau_0*(h+ld));$

$\beta(1)=h*h*ld*C(N)/(h*h*ld+2*D*\tau_0*(h+ld));$

for $a=2:N-1$

$A(a)=D/(h*h);$

$B(a)=2*D/(h*h)+1/\tau_0;$

$C1(a)=D/(h*h);$

$F(a)=-C(a)/\tau_0;$

$\alpha(a)=A(a)/(B(a)-C1(a)*\alpha(a-1));$

$\beta(a)=(C1(a)*\beta(a-1)-F(a))/(B(a)-C1(a)*\alpha(a-1));$

end

$C(N)=(h*h*ld*C(N)+2*D*\tau_0*ld*\beta(N-1))/(h*h*ld+2*D*\tau_0*(h+ld*(1-\alpha(N-1)))));$

$c=N-1;$

while $c > 1$


```

    C(c)=alfa(c)*C(c+1)+beta(c);
    c=c-1;
end

n1=n1+tao*(C(N)*D/l*d)*eb1*n-tao*k*n1*n1;
v1=tao*v0*exp(-qE/(8.62*0.00001*T));
if v1>=1
    v1=1;
end
n2=n2+tao*k*n1*n1+tao*(C(N)*D/l*d)*eb2*n1-v1*n2;
I(b)=v1*n2/tao;
b=b+1;
end;

% График
d=(0:h:L)';
e=(0:tao:t_end)';
for a=1:N
    T1(a)=T0+a*Y*tao;
    if T1(a)>=T_end
        T1(a)=T_end;
    end
end

figure(1)
plot(d, C);
axis([0 L 0 1.2]);
xlabel('Толщина (L, см)');
ylabel('Плотность водорода (rho, г/см^3)');

```

```
figure(2)
plot(e, T1);
axis([0 t_end T0-100 T_end+100]);
xlabel('Время (t, с)');
ylabel('Температура (Т, Цельсия)');
```

```
figure(3)
plot(T1, I);
set(gca, 'XLim',[T0 T_end]);
xlabel('Температура (Т, Цельсия)');
ylabel('Выход водорода из металла');
```

Заключение

Мы получили задание по экспериментальному и теоретическому изучению процессов диффузии водорода в металлах Pd, Zr, Nb, Ni, Ti. Для выполнения данного задания были:

1. Рассмотрены модели процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов в условиях их нагрева по линейному закону и выбора оптимальных условий и методик проведения экспериментов. Сопоставление с экспериментом проведено для Pd, Zr, Nb, Ni, Ti;

2. Экспериментально исследован термостимулированный выход водорода из предварительно насыщенных водородом металлов Pd, Zr, Nb, Ni, Ti методом Сивертса, электролитически и из водородной плазмы в безэлектродном вч разряде в режиме программируемого нагрева и облучения электронами;

3. Получены соотношения связывающие энергии активации и предэкспоненциальных множителей процессов диффузии и распада гидридов с положением температурного максимума, толщиной образца, скоростью нагрева, шириной линий и положением точек перегиба на спектрах ТСГВ;

4. Получены экспериментальные результаты о радиационно-стимулированном (РСГВ) водорода под действием пучка электронов в допороговой области из Pd, Zr, Nb, Ni, Ti;

5. В системе «МАТЛАБ» мы создали программу с методом конечных-разностей. Из программы, получены результаты для разных параметров моделирования (время диффузии, толщина трубки, энергия активации и предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии);

6. Метод программируемого термогазовыделения водорода в условиях линейного нагрева металлов представляет удобный метод определения энергий активации, предэкспоненциальных множителей диффузионных, десорбционных и процессов разложения гидридов для тонких образцов:

$$L_{dif}^2 = \int_0^t D(\tau) d\tau > d^2$$

7. Для полубесконечного образца толщиной превосходящей длину диффузионного смещения $d^2 > L_{dif}^2$ (для $D \approx 10^{-5}$ см², $t \approx 500$ с, $L_{dif} \approx 0.7$ мм) с начальным распределением водорода $c(x, 0)$ в тонком слое толщиной h :

$$c(x, 0) = \begin{cases} c(x, 0), 0 < x < h \\ 0, x \geq h \end{cases},$$

и нулевыми граничными условиями:

$$c(0, t) = 0, c(h, t) = 0,$$

распределение концентрации имеет непрерывный спектр собственных значений и определяется разложением в виде интеграла Фурье:

$$J_H(t) = -D(t) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{c_0 D(t)}{\sqrt{\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \left[e^{-\frac{(x+0)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} - e^{-\frac{h^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right].$$

8. Следует с осторожностью пользоваться упрощенными аппроксимирующими аналитическими формулами для количественного описания экспериментальных кривых ТСГВ. Лучшее количественное согласие достигается методами численного моделирования. Но аналитические аппроксимации, дают надежное количественное описание поведения процессов ТСГВ от толщины образцов, скорости нагрева, поведения атомов водорода в приповерхностной области и на поверхности и позволяют предложить многочисленные экспериментальные методики проверки тех или иных предположений о лимитирующих стадиях выхода водорода из металлов;

9. Полученные на основе разработанного подхода аналитические модели ТСГВ служат надежной основой моделирования процессов РСГВ.

Список литературы

1. Энциклопедия по машиностроению XXL [Электронный ресурс].– Режим доступа: <http://mash-xxl.info/info/543878/>, свободный. – Загл. с экрана;
2. Шмаков А. А., Водородное охрупчивание и гидридное разрушение циркониевых изделий водоохлаждаемых ЯЭУ// 01. 04. 07 – Физика конденсированного состояния. – 2006. 70:07-1/251;
3. Денисов Е А, Компаниец Т Н, Юхимчук А А, et al. Водород и гелий в никеле и стали 12Х18Н10Т[Ж]. Журнал технической физики, 2013, 83(6);
4. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. М., «Металлургия», 1974, 272 с.
5. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М. Metallurgizdat. 1958.
6. Меркулова Г. А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов: учеб.пособие / Г. А. Меркулова. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2008. – 312 с.
7. Бокрис Дж. О`М. Кинетика электрических процессов. – «Некоторые проблемы современной электрохимии». М., ИЛ, 1958, с 209-321 с. ил.
8. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., «Химия», 1967. 856 с.
9. Матысина З. А., Щур Д. В. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах. – Д., 2002. – 420 с.
10. Сыпченко В. С., Никитенков Н. Н., Сигфуссон Т. И., Тюрин Ю. И., Кудрявцева Е. Н., Хашхаш А. М., Чернов И. П., Хоружий В. Д. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением // Известия РАН. Серия физическая – М. 2012. Т.76 - №6. – с. 794 – 797; Yu.I. Tyurin , N.N. Nikitenkov a, I.T. Sigfusson, A. Hashhash , Van Yaomin ,A.S. Dolgov , L.I. Semkina Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation Vacuum 131 (2016) 73-80
11. Slayughter E. R. // Jornal of matal. 1956 Vol. 8. №4. P. 430-431.
12. Кудияров В. Н., Лидер А. М., Пушилина Н. С., Кренинг Х. В. Особенности распределения водорода в титане ВТ1-0 в зависимости от способа насыщения: электролитическим способом и методом Сивертса // Альтернативная

- энергетика и экология. - 2012 - №. 11 - С. 10-15.
13. Winkler A., Rendulic K D. Adsorption kinetics for hydrogen adsorption on nickel and coadsorption of hydrogen and oxygen // *Ibid.* - 1982. - V. 118. N 1/2.-P. 19-31.
 14. Mueller W. M., Blackledge J. P., Libowitz G G *Metal hydrides* - New York - London : Academic Press, 1968 - 368 p
 15. Алефельд Г., Фёлькл И. Водород в металлах. - М.: Мир, 1981. - Т. 1.-476 е.; Т. 2.-432 с
 16. Рощина Т. М. Адсорбционные явления и поверхность // *Соросовский образовательный журнал.* 1998, №2, с. 89-98.
 17. Zuttel A., Borgschulte A., and Schlapbach L. *Hydrogen as a future energy carrier.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.
 18. Zuttel A. *Materials for hydrogen storage* // *Materials Today.* 2003, vol. 6, №9, p. 24-33.
 19. Dornheim M. *Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials* / chapter in *Handbook of hydrogen storage.* edited by M. Hirschler. Wiley-VCH (2010), p. 891-918. Head of Department Nanotechnology, Berlin.
 20. Borgschulte A., Westerwaal R. J., Rector J. H., Schreuders H., Dam B., and Griessen R. *Catalytic activity of noble metals promoting hydrogen uptake* // *Journal of Catalysis.* 2006, vol. 239, №2, p. 263-271.
 21. Nordlander P., Norskov J. K., and Besenbacher F. *Trends in hydrogen heats of solution and vacancy trapping energies in transition metals* // *Journal of Physics F: Metal Physics.* 1986, vol. 16, №9, p. 1161-1171.
 22. Yamamoto M., Naito S., Mabuchi M., and Hashino T. *Adsorption potential of hydrogen atom on zirconium* // *The Journal Physical Chemistry.* 1992, vol. 96, p. 3409-3412.
 23. Zhang P., Wang S. X., Zhao J., He C. H., and Zhang P. *First-principles study of H₂ adsorption and dissociation on Zr(0001)* // *Journal of Nuclear Materials.* 2011, vol. 418, №1-3, p. 159-164.
 24. Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Диффузия водорода в неупорядоченных

- металлах и сплавах // Успехи физических наук. 2003, т. 173, №10, с. 1107-1129.
25. Полянский А. М., Полянский В. А., ПоповДюмин Д. Б. Характер диффузии водорода в некоторых металлах // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2005, № 5(25), с. 50-51.
 26. Fujit S. Kinetic theory of the hydrogen diffusion in metals // Physica Status Solidy (b). 1987, v. 143, №2, p. 443-451.
 27. Hood G. M. Point defect diffusion in Zr // Journal of Nuclear Materials. 1988, v. 159, comple, p. 149175.
 28. Davis J. R. ASM Handbook. Vol. 3. Alloy phase diagrams. 1992, p. 1-1471.
 29. Гольдшмидт Х. Д. Сплавы внедрения. Выпуск II. М.: «Мир», 1971.
 30. Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C., and Brachet J. C. A thermodynamic database for zirconium alloys // Journal of Nuclear Materials. 1999, vol. 275, №3, p. 287-295.
 31. Terrani K.A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., and Olander D. R. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride // Journal of Nuclear Materials. 2010, vol. 397, №1-3, p. 6168.
 32. Kearns J. J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium. Zircaloy-2 and zircaloy-4 // Journal of Nuclear Materials. 1967, vol. 22, №3, p. 292-303.
 33. Zuzek E., Abriata J. P., San-Martin A., and Manchester F. D. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) system // Bulletin of Alloy Phase Digrama. 1990, vol. 11, №4, p. 385-395.
 34. Zuzek E. On equilibrium in the Zr-H system // Surface and Coatings Technology. 1986, vol. 28, №3-4, p. 323-338.
 35. Hillert M. and Staffansson L. I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // Acta Chemica Scandinavica. 1970, vol. 24, №10, p. 3618-3626.
 36. Zhong Y. and Macdonald D. D. Thermodynamics of the Zr-H binary system related to nuclear fuel sheathing and pressure tube hydriding // Journal of Nuclear Materials. 2012, vol. 423, №1- 3, p. 87-92.

37. Bagchow T. a. o. J. Iron and Steel Inst., –1965. –Vol. 203 –P. 160;
38. Weinstein M., Elliott J. Trans. Met. Soc. AIME, –1963. –Vol. 227 –P. 285, 382;
39. Карнаухов М. М., Морозов А. Н. Изв. АН СССР, ОТН, –1948. № 12 –С. 1845;
40. Fountain R., Chipman J. Trans. Met. Soc. AIME, –1962. –Vol. 224 –P. 599;
41. Баумбах Х., Крениг М., Тюрин Ю. И., Чернов И. П., Черданцев Ю. П. Неравновесные система металл-водород. Титан, нержавеющая сталь. Томск: Изд-во Томского гос. ун-та. 2002. 350 с.
42. Blach T. P., Grey E. MacA. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts // Journal of alloys and Compounds. – 2007. – V. 446-447. – P. 692 –697
43. Evard E. A., Gabis I. E. A. P. Voyt. Study of the kinetics of hydrogen sorption and desorption from titanium // Journal of Allays and Compounds. – 2005. – V. 404 – 406. P. 335 – 338.
44. Сыпченко В. С., Никитенков Н. Н., Тюрин Ю. И., Хоружий В. Д., Сигфуссон Т. И. Исследование влияния параметров низкотемпературной водородной плазмы на эффективность насыщения материалов водородом // Известия высших учебных заведений «Физика». 2014, Т. 57, № 11/3, с. 110-116.
45. Никитенков Н. Н., Хоружий В. Д., Хашхаш А. М., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Термостимулированная десорбция из образцов, насыщенных атомарным и молекулярным водородом // Труды XIX Междунар. конф. Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2009, Звенигород, август, 2009. М: 2009, Т.1. – С. 152–154.
46. МАТЛАБ. Материал из Википедии. Режим доступ: <http://ru.wikipedia.org/>;
47. Метод конечных разностей. Материал из Википедии. Режим доступ: <http://ru.wikipedia.org/>;
48. Диффузия водорода. Материал из «Большая техническая энциклопедия». Режим доступ: <http://www.ai08.org/>;
49. Тюрин Ю. И., Чернов И. П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле – ISBN 5–283–03186–1 –2000 –P.213-234;
50. Тюрин Ю. И., Чернов И. П. Радиационно-стимулированный выход водорода

из твердых тел – ISBN 5–98298–303–9 –2008 –Р. 206-218;

51. Самарский А. А. Теория разностных схем: учебное пособие. Москва: Наука
Физико-математическая литература, –1989 –Р. 616 с.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Введение

Рыночные отношения в экономике страны вынуждают людей обладать достаточно большими знаниями по ведению бухгалтерского учёта и по расчёту экономической эффективности работ, производимых под его руководством. Выполнение таких расчетов позволяет определить экономические показатели, характеризующие конечные результаты деятельности.

Достижение цели обеспечивается выполнением планирования научно-исследовательских работ и соответствующих расчетов.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является проектирование и создание конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Достижение цели обеспечивается решением следующих задач:

- оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований;
- определение возможных альтернатив проведения научных исследований, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения;
- планирование научно-исследовательских работ;
- определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, *сегмент рынка* – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга). Можно применять географический, демографический, поведенческий и иные критерии сегментирования рынка потребителей, возможно применение их комбинаций с использованием таких характеристик, как возраст, пол, национальность, образование, любимые занятия, стиль жизни, социальная принадлежность, профессия, уровень дохода.

В зависимости от категории потребителей (коммерческие организации, физические лица) необходимо использовать соответствующие критерии сегментирования. Результаты сегментирования представлены в таблице 5.

Таблица 5. Сегментирование рынка

	Оптимизация моделирование процессов радиационного и термостимулированного газовыделения водорода из металлов			
	Развитие альтернативной энергетики	Антикоррозионная защита	Защита окружающей среды	Наука
Сильная потребность	+	+	+	
Слабая потребность				+

По результатам сегментирования можно сделать вывод о том, что результаты научной работы важны для развития, антикоррозионная защита, защиты окружающей среды.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;
- уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.);
- бюджет разработки;
- уровень проникновения на рынок;
- финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты, пример которой приведен в табл. 6.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная.

Таблица 6. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,05	4	4	4	0,2	0,2	0,2
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
3. Помехоустойчивость	0,05	5	5	4	0,25	0,25	0,2
4. Энергоэкономичность	0,05	5	4	5	0,25	0,2	0,25
5. Надежность	0,1	4	5	3	0,4	0,5	0,3
6. Уровень шума	0,05	4	3	4	0,2	0,15	0,2
7. Безопасность	0,1	4	5	5	0,4	0,5	0,5
8. Потребность в ресурсах памяти	0,05	5	2	5	0,25	0,1	0,25
9. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
10. Простота эксплуатации	0,05	3	4	5	0,15	0,2	0,25
11. Качество интеллектуального интерфейса	0	4	4	4	0	0	0
12. Ремонтопригодность	0,05	3	4	4	0,15	0,2	0,2
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0	4	5	4	0	0	0
2. Уровень проникновения на рынок	0	4	4	4	0	0	0
3. Цена	0,05	4	4	3	0,2	0,2	0,15
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,1	3	4	5	0,3	0,4	0,5
5. Послепродажное обслуживание	0	1	1	1	0	0	0
6. Финансирование научной разработки	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3
7. Срок выхода на рынок	0	1	4	4	0	0	0
8. Наличие сертификации разработки	0,05	3	4	2	0,15	0,2	0,1
Итого	1	61	77	73	4,05	3,7	3,95

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum Vi \cdot Bi$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; Vi – вес показателя (в долях единицы); Bi – балл i -го показателя.

Значение K позволяет говорить о перспективах разработки и качестве проведенного исследования. Если значение показателя K получилось от 5 до 4, то такая разработка считается перспективной. Если от 4 до 3 – то перспективность выше среднего. Если от 3 до 2 – то перспективность средняя.

Если от 2 до 1 – то перспективность ниже среднего. Если 1 и ниже – то перспективность крайне низкая.

По результатам оценки качества и перспективности делается вывод об объемах инвестирования в текущую разработку и направлениях ее дальнейшего улучшения.

4.1.3 SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта применяют анализ SWOT – комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Специфика данного анализа формируется несколькими этапами.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Дадим трактовку каждому из этих понятий.

Таблица 7. Матрица SWOT

<p style="text-align: center;">Сильные стороны</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Актуальность тематики; 2. Использование одной из современных программ; 3. Экологичность технологии; 4. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии; 5. Безопасность проведения исследований. 	<p style="text-align: center;">Слабые стороны</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Недостаточное количество измерений; 2. Закрытость программы; 3. Предварительная подготовка экспериментальных образцов перед исследованием; 4. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца; 5. Длительный срок поставок материалов (образцов) для проведения научного исследования.
<p style="text-align: center;">Возможности</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Энергетические вопросы привлечения внимания; 2. Возможность появления новых условий измерений; 3. Использование инфраструктуры ТПУ; 4. Появление дополнительного спроса на результаты исследования; 5. Анतिकоррозионная защита потребностей. 	<p style="text-align: center;">Угрозы</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Отсутствие детектора; 2. Проведение подобных экспериментов в других учебных заведениях; 3. Задержки финансирования; 4. Развитая конкуренция технологий энергии; 5. Разработка новых методов исследования материалов.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 7.

После того как сформулированы четыре области SWOT переходят к реализации второго этапа.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Использование интерактивной матрицы помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей SWOT. Интерактивная матрица проекта представлена в табл. 8

Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильным сторонам возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Таблица 8. Интерактивная матрица проекта

		Сильные стороны проекта				
		C1	C2	C3	C4	C5
Возможности проекта	B1	+	-	+	+	-
	B2	+	+	-	-	+
	B3	-	+	-	-	+
	B4	-	-	+	+	-
	B5	+	-	-	+	-

Таблица 9. Интерактивная матрица проекта

		Слабые стороны проекта				
		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
Возможности проекта	B1	-	-	-	-	-
	B2	+	0	-	+	-
	B3	+	+	+	0	0
	B4	-	-	+	-	-
	B5	-	-	+	-	+

Таблица 10. Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	-	+	-	-	-
	У2	+	-	+	+	+
	У3	-	+	-	-	0
	У4	+	0	-	+	-
	У5	+	-	+	-	-

Таблица 11. Интерактивная матрица проекта

Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	У1	+	-	-	+	-
	У2	-	+	+	-	+
	У3	+	0	-	+	-
	У4	-	-	-	-	0
	У5	-	-	+	-	-

В рамках **третьего этапа** должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в табл. 12.

Таблица 12. SWOT-анализ

	Сильные стороны	Слабые стороны
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Актуальность тематики; 2. Использование одной из современных программ; 3. Экологичность технологии; 4. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии; 5. Безопасность проведения исследований. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Недостаточное количество измерений; 2. Закрытость программы; 3. Предварительная подготовка экспериментальных образцов перед исследованием; 4. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца; 5. Длительный срок поставок материалов (образцов) для проведения научного исследования.
<p>Возможности</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Энергетические вопросы привлечения внимания; 2. Возможность появления новых условий измерений; 	<p>Благодаря использования инновационной структуры экологичность и энергоэффективность технологии растет, а также рост цен конкурентов и</p>	<p>Отсутствие потенциальных потребителей может быть решено возможностью повышения цен конкурентов</p>

3. Использование инфраструктуры ТПУ; 4. Появление дополнительного спроса на результаты исследования; 5. Анतिकоррозионная защита потребностей.	снижение цены на сырье благотворно влияет на развитие предприятия	
<p style="text-align: center;">Угрозы</p> 1. Отсутствие детектора; 2. Проведение подобных экспериментов в других учебных заведениях; 3. Задержки финансирования; 4. Развитая конкуренция технологий энергии; 5. Разработка новых методов исследования материалов.	Экологичность технологии, а также её энергоэффективность могут ослабить влияние данных угроз.	Из-за отсутствия прототипа данной разработки, а также потенциальных потребителей при введении дополнительных требований к сертификации, а также из-за большой конкуренции угроза потери рынка возрастает.

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта. Приведенный анализ показал, что технология, находясь на этапе разработки, имеет хорошие шансы на коммерциализацию, с учетом проявляемого интереса партнеров и удачных исследований. При этом, если переход разработки в стадию коммерциализации затянется, то возможна потеря спроса на готовую технологию.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Перечень этапов, работ и распределение исполнителей по данным видам работ приведен в табл. 13.

Таблица 13. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель, Магистр
	3	Выбор направления исследований	Руководитель
	4	Календарное планирование работ по теме	Магистр
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Руководитель, Магистр
	6	Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	Магистр
	7	Проведение расчетов и анализ полученных данных	Магистр
	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Магистр
Обобщение и оценка результатов	9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, Магистр
	10	Определение целесообразности проведения НИР	Руководитель Магистр
Оформление отчета по НИР	11	Составление пояснительной записки	Магистр
	12	Подготовка темы к защите	Руководитель Магистр

4.2.2 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в табл. 14.

Таблица 14. Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	2	1
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	2
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	5	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	1
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	1	1
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	3
ИТОГО БАЛЛОВ		45	34

При проведении анализа по таблице, приведенной выше, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не

проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i ,$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению; B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая.

По результатам оценки делается вывод об объемах инвестирования в текущую разработку и направления ее дальнейшего улучшения, об уровне компетенций недостающих разработчику и возможности привлечения требуемых специалистов в команду проекта.

4.2.3 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожi}$ используется следующая формула:

$$t_{ожi} = \frac{3t_{минi} + 2t_{маxi}}{5},$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.; $t_{минi}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.; $t_{маxi}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.; $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн. $Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.2.4 Разработка графика проведения научного исследования

Так как научная тема является сравнительно небольшой относительно объема работ, поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Для удобства построения календарного план-графика, длительность этапов в рабочих днях переводится в календарные дни и рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} k_{\text{кал}},$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях; T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях; $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}},$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году; $T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году; $T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

В 2016 году ожидается 247 рабочих дней и 119 дней отдыха, из которых 104 выходных дня и 15 официальных праздничных дней. Исходя из этого, коэффициент календарности равен:

$$k_{\text{кал}} = \frac{366}{366 - 104 - 15} = 1,48.$$

Длительность этапов в календарных днях сведена в табл.8.

На основе данных таблицы 15 построен календарный план-график, называемый диаграммой Ганта (таблица 16).








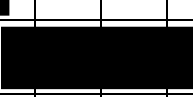




Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.




График был построен с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени преддипломной практики и дипломирования. Работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 15. Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях T_{pi}	Длительность работ в календарных днях T_{ki}
	$t_{min i}$	$t_{max i}$	$t_{ожi}$			
1	4	8	5,6	руководитель	5,6	8,3
2	12	20	15,2	руководитель студент	7,6	11,2
3	2	5	3,2	руководитель	3,2	4,7
4	2	4	2,8	руководитель студент	1,4	2,0
5	4	7	5,2	студент	5,2	7,7
6	5	8	6,2	руководитель студент	3,1	4,6
7	13	20	15,8	студент	15,8	23,4
8	12	16	13,6	студент	13,6	20,1
9	4	8	5,6	руководитель студент	2,8	4,1
10	3	5	3,8	руководитель студент	1,9	2,8
11	18	22	19,6	студент	19,6	29,0
12	7	12	9	руководитель студент	4,5	6,7

Таблица 16. Календарный план-график проведения НИРМ по теме

№	Вид работ	Т _к , кал.дн	Продолжительность выполнения работ																	
			2015-2016 уч. год.									2016-2017 уч. год.								
			Сен.	Окт.	Ноя.	Дек.	Фев.	Мар.	Апр.	Май.	Июн.	Сен.	Окт.	Ноя.	Дек.	Фев.	Мар.	Апр.	Май.	Июн.
1	1	15																		
2	2	20																		
	3	30																		
	4	100																		
3	5	200																		
	6	75																		
	7	30																		
	8	90																		
4	9	15																		
	10	15																		
5	11	60																		
	12	120																		

 - научный руководитель
 - студент
 - руководитель+студент

4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям, представленным в таблице (табл. 17):

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты научные и производственные командировки;
- контрагентные расходы;
- накладные расходы.

Таблица 17. Группировка затрат по статьям

Вид работ	Статьи									
	Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Научные и производственные командировки	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями	Прочие прямые расходы	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
1.	-	-	4842.75	726.41	1447.98	-	-	-	891.06	7908.20
2.	-	-	6004.18	900.63	1795.21	-	-	-	1104.77	9804.83
3.	-	-	8104.44	1215.67	2423.22	-	-	-	1491.21	13234.56
4.	-	-	668.14	66.81	191.08	-	-	-	117.59	1043.62
5.	2320	28765.32	24014.31	3602.15	7180.2	-	-	-	4418.63	70300.69
6.	-	5321.71	2572.34	257.23	735.688	-	-	-	452.73	9339.69
7.	-	1442.09	3214.69	321.47	919.40	-	-	-	565.78	6463.43
8.	-	3485.10	1929.73	193.00	551.90	-	-	-	339.63	6499.37
9.	-	2629.62	2871.63	430.74	858.61	-	-	-	528.37	7318.98
10.	-	-	615.22	61.52	175.95	-	-	-	108.27	960.97
11.	-	-	5402.96	810.44	1615.4	-	-	-	994.14	8823.02
12.	-	-	30055.26	4508.29	8986.5	-	-	-	5530.16	49080.24

4.3.1 Расчет материальных затрат НИИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) * \sum_{i=1}^m C_i * N_{расхi}, \quad (30)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования; $N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.); C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.); k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Значения цен на материальные ресурсы могут быть установлены по данным, размещенным на соответствующих сайтах в Интернете предприятиями-изготовителями (либо организациями-поставщиками).

Величина коэффициента (k_T), отражающего соотношение затрат по доставке материальных ресурсов и цен на их приобретение, зависит от условий договоров поставки, видов материальных ресурсов, территориальной удаленности поставщиков и т.д. Транспортные расходы принимаются в пределах 15-25% от стоимости материалов.

К основным затратам в данной НИИ относятся затраты на электроэнергию и приобретение канцелярских товаров. Результаты расчётов по затратам на материалы приведены в таблице 18.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{элвкт} = C_{эл} \cdot P \cdot F_{об},$$

Где $C_{эл}$ – тариф на промышленную электроэнергию (250 коп. за 1 кВт/ч); P – мощность оборудования. кВт; $F_{об}$ – время использования оборудования, ч.

Для данной работы затраты на электроэнергию составляют:

$$C_{элвкт} = \frac{250 \cdot 1 \cdot 100}{100} = 250 \text{ руб.}$$

Таблица 18. Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Металлические материалы (Zr, Ni, Pd, Ti)	г	100	5	500
Водород	г	0,5	900	450
Раствор серной кислоты	Л	1	100	100
Спирт	Л	1	150	150
Перчатки	шт	3	150	450
Шкурка	шт	10	15	150
Всего за материалы				1800
Транспортно-заготовительные расходы (15%)				270
Электроэнергия				250
Итого по статье Z_m				2320

Из затрат на материальные ресурсы, включаемых в себестоимость продукции, исключается стоимость возвратных отходов.

Под возвратными отходами производства понимаются остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, теплоносителей и других видов материальных ресурсов, образовавшиеся в процессе производства научно-технической продукции, утратившие полностью или частично потребительские качества исходного ресурса (химические или физические свойства) и в силу этого используемые с повышенными затратами (понижением выхода продукции) или вовсе не используемые по прямому назначению.

4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данной работе к спецоборудованию необходимому для проведения экспериментальной работы относится для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения, стоимость которого составляет 2000000 руб, назначенный срок службы – 10 лет.

Затраты на амортизацию оборудования рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{аморт}} = \frac{C_{\text{об}}}{T},$$

где $C_{об}$ - стоимость оборудования (руб); T - срок службы (дней).

$$C_{аморт} = \frac{2000000}{3650} = 547,95 \text{ руб/дн,}$$

Оборудование использовалось в течение 76 дней, поэтому затраты на оборудование составляют:

$$C_{аморт(общ)} = 547,95 \cdot 23 = 41643,84 \text{ руб/дн.}$$

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИР, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп},$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата; $З_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата работника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_{раб},$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника; $T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн; $З_{дн}$ – *среднедневная* заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_{м} \cdot М}{F_g},$$

где $З_{м}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

$М$ – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $М = 11,2$ месяца, 5-днсвная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $М = 10,4$ месяца, 6-днсвная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (в рабочих днях), см. табл. 19.

Таблица 19. Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	104
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	24
- невыходы по болезни	—	—
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	223

Студент во время прохождения преддипломной практики получает стипендию, равную 2560 руб/месяц. Среднедневная стипендия (оплата) составляет, согласно:

$$З_{\text{дн}} = \frac{2560 \cdot 11,2}{223} = 128,6 \text{ руб/день,}$$

Основной заработок студента, за время преддипломной практики, равен:

$$З_{\text{осн}} = 128,6 \cdot 75,5 = 9709,3 \text{ руб,}$$

Основная заработная плата научного руководителя рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

- оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор.

- стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

- иные выплаты. В заработной плате следует предусмотреть: надбавку за степень (кандидат наук – 3000 руб., доктор наук – 6000 руб.); надбавку ученого совета (от 2000 руб. до 10000 руб.); районный коэффициент.

Данная научно-исследовательская работа выполнялась научным руководителем, который имеет должность профессор. Оклад профессора составляет 42461 руб.

Надбавки в заработной плате составляют: 10000 руб. (надбавка учёного совета); 1,3 (районный коэффициент по Томску).

Основная заработная плата научного руководителя:

$$Z_{\text{онр}} = 42461 \cdot 1,3 + 10000 = 65199,3 \text{ руб./месяц,}$$

Тогда, среднедневная зарплата научного руководителя равна:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{65199,3 \cdot 10,4}{251} = 2701,48 \text{ руб./день,}$$

Зарботная плата руководителя, за время подготовки студента к дипломированию, составляет:

$$Z_{\text{осн}} = 2701,48 \cdot 30,1 = 81314,70 \text{ руб.}$$

4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}.$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

Примем коэффициент дополнительной зарплаты равным 0,15 для научного руководителя и 0,1 для студента (дипломника).

В таблице 20 приведены результаты расчётов основной и дополнительной заработной платы исполнителей НИР.

Таблица 20. Заработная плата исполнителей НИР

Заработная плата	Руководитель	Студент
Основная зарплата, руб.	81314,70	9709,30
Дополнительная зарплата, руб.	12197,21	970,93
Зарплата исполнителя, руб.	93511,91	10680,23
Итого по статье $C_{зп}$, руб.	104192,14	

4.3.5. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во вне бюджетные фонды составляют 30% от суммы затрат на оплату труда работников, непосредственно занятых выполнением НИР.

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}}(Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений во внебюджетные фонды,

$$Z_{\text{внеб}} = 0,26 \cdot 104192,14 = 27089,96 \text{ руб.}$$

4.3.6. Накладные расходы

В данную статью входят расходы на содержание аппарата управления и общехозяйственных (общеуниверситетских) служб, которые в равной степени относятся ко всем выполняемым НИР. По этой статье учитываются оплата труда административно-управленческого персонала, содержание зданий, оргтехники и хозяйинвентаря, амортизация имущества, расходы по охране труда и подготовке кадров.

Накладные расходы в ТПУ составляют 25-35% от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы. Если ВКР выполняется в ПИИ или на промышленном предприятии, то накладные расходы учитываются по этим организациям, как правило, они составляют 70-100%. Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле;

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{накл}}(Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

Поскольку НИР выполнялась в ИНОЦ ФТИ, предположим, что накладные расходы составляют 85% от общей заработной платы работников.

$$Z_{\text{накл}} = 0,16 \cdot 104192,14 = 16670,74 \text{ руб.}$$

4.3.7. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в табл. 21.

Таблица 21. Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	
	Руководитель	Студент
1. Материальные затраты НИИ	2320	
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	41643,84	
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	81314,70	9709,30
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	12197,21	970,93
5. Отчисления во внебюджетные фонды	27089,96	
6. Затраты на научные и производственные командировки	0	
7. Контрагентные расходы	0	
8. Накладные расходы	16670,74	
Бюджет затрат НИИ	191916,68	

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.

Показатели экономической эффективности проекта учитывают финансовые последствия его осуществления для предприятия, реализующего данный проект. В этом случае показатели эффективности проекта в целом характеризуют с экономической точки зрения технические, технологические и организационные проектные решения.

Бюджетная эффективность характеризуется участием государства в проекте с точки зрения расходов и доходов бюджетов всех уровней.

Кроме выше перечисленных видов эффективности можно выделить ресурсный эффект (характеризуется показателями, отражающими влияние инновации на объем производства и потребления того или иного вида ресурса), научно-технический (оценивается показателями новизны и полезности) и др.

4.4.1 Оценка абсолютной эффективности исследования

В основе проектного подхода к инвестиционной деятельности предприятия лежит принцип денежных потоков (cash flow). Особенностью является его прогнозный и долгосрочный характер, поэтому в применяемом подходе к анализу учитываются фактор времени и фактор риска. Для оценки общей экономической эффективности инноваций согласно «Методическим рекомендациям по оценке эффективности инвестиционных проектов»[8] в качестве основных показателей рекомендуются:

- чистый доход;
- чистый дисконтированный доход;
- внутренняя норма доходности;
- срок окупаемости;
- индексы доходности затрат и инвестиций.

Чистый доход и чистый дисконтированный доход:

Чистым доходом (другие названия – ЧД, Net Value, NV) называется накопленный эффект (сальдо денежного потока) за расчетный период, где суммирование распространяется на все шаги расчетного периода. Важно четко различать окончательную эффективность проекта и затраты предприятия до даты, когда проект начнет приносить прибыль.

Другим важнейшим показателем эффективности проекта является чистый дисконтированный доход (другие названия - ЧДД, интегральный эффект, Net Present Value, NPV) - накопленный дисконтированный эффект за расчетный период. Дисконтирование представляет собой приведение доходов и расходов будущих периодов к текущему моменту с учетом временной стоимости денежных средств. Коэффициент дисконтирования (Кд) определяется по формуле:

$$K_d = \frac{1}{(1 + E)^t}$$

Где E - ставка дисконтирования за период; t - порядковый номер периода с начала реализации проекта.

Ставка дисконтирования (E) зависит от приемлемого уровня доходности на инвестируемый капитал. Она может равняться доходности по депозитам, ценным бумагам и другим альтернативным направлениям инвестирования.

ЧД и ЧДД характеризуют превышение суммарных денежных поступлений над суммарными затратами для данного проекта соответственно без учета и с учетом неравноценности затрат и результатов, относящихся к

различным моментам времени. Разность ЧД - ЧДД нередко называют дисконтом проекта.

Для признания проекта эффективным с точки зрения предприятия (инвестора) необходимо, чтобы ЧДД проекта был положительным, и при сравнении альтернативных проектов предпочтение должно отдаваться проекту с большим значением ЧДД.

Определим ЧД и ЧДД. Будем считать, что продолжительность шага расчета равна одному году. Предполагается, что поступления денежных средств заносятся в таблицу со знаком "+", а расходование (оттоки) - со знаком "-". Составим план денежных потоков:

Таблица 22. План денежных потоков

№	Показатель, тыс.руб	Номер шага (периода)расчета (t)					
		0	1	2	3	4	5
Операционная деятельность							
1	Выручка без НДС	0,0	200,0	220,0	240,0	260,0	280,0
2	Полные текущие издержки, в том числе:	0,0	-96,4	-96,4	-96,4	-96,4	-96,4
3	Материальные затраты НТИ	0,0	-1,7	-1,7	-1,7	-1,7	-1,7
4	Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	0,0	-20,8	-20,8	-20,8	-20,8	-20,8
5	Основная заработная плата	0,0	-45,5	-45,5	-45,5	-45,5	-45,5
6	Дополнительная заработная плата	0,0	-6,6	-6,6	-6,6	-6,6	-6,6
7	Отчисления на социальные нужды	0,0	-13,5	-13,5	-13,5	-13,5	-13,5
8	Накладные расходы	0,0	-8,3	-8,3	-8,3	-8,3	-8,3
9	Денежный поток от производственной (операционной) деятельности (п.1-п.2)	0,0	103,6	123,6	143,6	163,6	183,6
Инвестиционная деятельность							
10	Поступление инвестиций	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11	Капиталовложения, обслуживание инвестиций	-180,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12	Сальдо от инвестиционной деятельности (п.10+п.11)	-180,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
13	Сальдо суммарного потока (п.9+п.12)	-180,0	103,6	123,6	143,6	163,6	183,6
14	Сальдо накопленного потока	-180,0	-76,4	47,2	190,8	354,4	538,0

15	Коэффициент дисконтирования при ставке дохода 10%	1,00	0,909	0,826	0,751	0,683	0,621
16	Дисконтированный чистый денежный поток (стр.13*стр.15)	-180,0	94,2	102,1	107,8	111,7	114,0
18.	Дисконтированное сальдо суммарного потока	-180,0	-85,8	16,3	124,1	235,8	349,8

Чистый доход (ЧД) указан в последнем столбце 5 строки 14 таблицы: ЧД=538,0 тыс.руб. Определим ЧДД проекта при норме дисконта $E=10\%$, приводя поток к шагу 0 ($t_0=0$). Чистый дисконтированный доход определяется суммированием строки 18: ЧДД = 349,8 тыс.руб.

Внутренняя норма доходности:

Внутренняя норма доходности (другие названия - ВНД, Internal Rate of Return, IRR) характеризует внутреннюю норму рентабельности инвестиционного проекта. Внутренней нормой доходности называется такое положительное число $E_{внутр}$, при котором в случае установления нормы дисконта равняющейся $E_{внутр}$, чистый дисконтированный доход проекта обращается в 0, при всех больших значениях -отрицателен, при всех меньших значениях - положителен.

$$ЧДД = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП}{(1 + E_{внутр})^t} = 0$$

ВНД определяется, исходя из стр.13, подбором значения нормы дисконта. В результате получим ВНД=63.9%. Это еще раз подтверждает эффективность проекта, так как $ВНД > E$. Потребность в финансировании (ПФ) определяется максимальным отрицательным значением по строке 14 и равно 180,0 тыс.руб.

Сроком окупаемости:

Сроком окупаемости (payback period) называется продолжительность периода от момента разработки проекта до момента окупаемости. Он определяется путем сопоставления произведенных капитальных вложений с величиной доходов от реализации проекта. Моментом окупаемости называется

тот наиболее ранний момент времени в расчетном периоде, после которого текущий чистый доход ЧД(k) становится и в дальнейшем остается неотрицательным. При оценке эффективности срок окупаемости, как правило, выступает только в качестве ограничения. Для более полной оценки эффективности ИП определяется срок окупаемости с учетом дисконтирования.

Тогда "расстояние" от начала периода до момента окупаемости (выраженное в продолжительности периода) определяется по формуле:

$$t = \frac{-C_{н1}}{C_{сум2}} = \frac{76,4}{123,6} = 0,62$$

Где $C_{сум2}$ - сальдо суммарного потока 2 периода, $C_{н1}$ - сальдо накопленного потока 1 периода

Срок окупаемости, отсчитанный от начала нулевого периода, составляет 2,62 года, если же отсчитывать его от начала операционной деятельности (конец нулевого периода), он окажется равным 1,62 года.

Индекс доходности инвестиций:

Индекс доходности инвестиций (ИД) - отношение суммы доходов от производственной (операционной) деятельности к абсолютной величине капитальных вложений. Он равен увеличенному на единицу отношению ЧД к накопленному объему инвестиций. ИД определяется как с учетом, так и без учета дисконтирования;

При расчете ИД могут учитываться либо все капиталовложения за расчетный период, включая техническое перевооружение, либо только первоначальные капиталовложения, осуществляемые до ввода проекта в эксплуатацию. Если ЧД положителен, то индексы доходности затрат и инвестиций должны превышать 1.

$$ИД = 1 + \frac{ЧД}{K} = 1 + \frac{538,0}{180,0} = 3,99$$

Индекс доходности дисконтированных инвестиций:

Для определения дисконтированного индекса доходности (ИДД) в нашем примере, найдем сумму дисконтированных инвестиций (ДК). Для всех инвестиций ДК равна абсолютной величине суммы элементов строки 18, т.е. ДК=180,0 млн.руб. Тогда

$$ИДД = 1 + \frac{ЧДД}{ДК} = 1 + \frac{349,8}{180,0} = 2,94$$

4.4.2 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (табл. 23). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}}$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{ri} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное

удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p$$

где I_m^a – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра; b_i^a , b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – Число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 22. Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,10	4	4	5
2. Удобство в эксплуатации	0,15	4	5	3
3. Надежность	0,25	5	3	4
4. Энергосбережение	0,15	3	5	4
5. Воспроизводимость	0,20	5	4	3
6. Материалоемкость	0,15	4	3	4
ИТОГО	1	4,30	3,90	3,75

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_{ф}^p}, \quad I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_{ф}^a}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта.

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^P}{I_{\text{финр}}^a}$$

где $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{m\mathcal{E}}^P$ – интегральный показатель разработки; $I_{m\mathcal{E}}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 23. Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1,09	1,13	1
2	Интегральный показатель ресурсо-эффективности разработки	3,9	3,75	4,3
3	Интегральный показатель эффективности	3,58	3,32	4,3
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,20	1,29	1

Сравнительный анализ интегральных показателей эффективности показывает, что предпочтителен первый метод получения пигментов, вследствие обеспечения высоких показателей реализации.

Выводы

В данной главе был проведен расчет затрат на выполнение научно-исследовательской работы. Сумма, затраченная на комплексное исследование, составила 289821,54 рублей. Данная оценка коммерческой ценности необходима, чтобы представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований.

В металлах и сплавах водород, растворяясь в ходе, плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов (водородная хрупкость), приводящих к разрушению изделий.

Помимо этого, в настоящее время сплавы циркония широко используются в качестве топливных стержней в водо-водяных реакторах. Сплавы на основе циркония являются конструкционным материалом важнейших

элементов активных зон легководных энергетических реакторов как с теплоносителем – водой под давлением (ВВЭР, PWR), так и кипящих (РБМК, BWR). При давлении 150 атм. и температуре 343 °С, вода разделяется на водород и кислород. При данных условиях водород способен диффундировать внутрь циркониевого сплава. Водород, количество которого превышает растворимость, может образовать с цирконием химическую связь – гидрид циркония. Из-за меньшей плотности и большей хрупкости, гидрид приводит к разрушению целостности зерна Zr. Из-за увеличенного объёма, гидрид циркония становится источником хрупкой трещины. Результатом водородного охрупчивания происходит разрушение ТВЭЛа.

На основе расчета бюджета этого научно – технического исследования, видно, что изучение аккумулирующих свойств внутренней водородной атмосферы обладает большой перспективой и прекрасной экономической эффективностью. В последнее время больше и больше внимания уделено этой области исследования. Этот исследование стоит экономический вход.

5. Социальная ответственность

Введение

В металлах и сплавах водород, растворяясь в ходе, плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов (водородная хрупкость), приводящих к разрушению изделий.

Помимо этого, в настоящее время сплавы циркония широко используются в качестве топливных стержней в водо-водяных реакторах [1]. Сплавы на основе циркония являются конструкционным материалом важнейших элементов активных зон легководных энергетических реакторов как с теплоносителем – водой под давлением (ВВЭР, PWR), так и кипящих (РБМК, ВВР). При давлении 150 атм. и температуре 343 °С, вода разделяется на водород и кислород. При данных условиях водород способен диффундировать внутрь циркониевого сплава. Внутри циркониевого сплава водород может находиться в виде твердого раствора до наступления предела растворимости. Растворяясь в металле, водород является одной из причин появления дефектов, ухудшающих свойства материала. Водород, количество которого превышает растворимость, может образовать с цирконием химическую связь – гидрид циркония. Из-за меньшей плотности и большей хрупкости, гидрид приводит к разрушению целостности зерна Zr. Из-за увеличенного объёма, гидрид циркония становится источником хрупкой трещины. Результатом водородного охрупчивания происходит разрушение ТВЭЛа [2].

Изучение аккумулирующих свойств внутренней водородной атмосферы требует достаточно подробного экспериментального анализа процессов равновесного и неравновесного энергообмена в системах водород–металл, в том числе при радиационной и термической стимуляции [3].

Термостимулированный выход атомарного водорода из металлов существенным образом определяется состоянием поверхности металлов. Для получения воспроизводимых и физически значимых результатов важно

отработать методики подготовки поверхности образцов для изучения процессов термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов. Важно также знать, как различные способы введения водорода в металлы и воздействие на металлы излучения в допороговой области влияют на процессы выхода водорода из металлов.

5.1 Техника безопасности

Установка для изучения состоит из высоковакуумной камеры и насосов, устройств нагрева и облучения, образцов электронами, масс-спектрометра и системы регистрации параметров процесса выделения растворенных и адсорбированных атомов и молекул. Высоковакуумная система имеет три ступени откачки для получения высокого вакуума: форвакуумный насос 9 (isp-250 с), тмн 4 (shimadzu EI-S04M) и гибридный тмн 5 (атн 300). При проведении работ на данной установке возможно воздействие таких вредных факторов таких, как:

1. Микроклимат;
2. Электромагнитное излучение;
3. Шум;
4. Освещенность.

Также возможно воздействие следующих опасных производственных факторов:

1. Электрическое напряжение;
2. Пожарная и взрывная природа.

5.1.1 Микроклимат

Микроклимат производственных помещений определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха.

Отклонения данных параметров от нормы оказывает вредное влияние на человека, при этом обычно возникают ухудшение самочувствия работника,

снижение эффективности работы и различные заболевания.

Неблагоприятные условия могут вызывать перенапряжение механизма терморегуляции, что ведет к перегреву или переохлаждению организма. Высокая температура приводит к быстрой утомляемости работника, может привести к перегреву организма, тепловому удару. А низкая температура может вызвать местное или общее охлаждение организма, и привести к простудному заболеванию либо обморожению.

Высокая относительная влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреванию организма, при низкой температуре увеличивается теплоотдача с поверхности кожи. Низкая влажность вызывает неприятные ощущения в виде сухости слизистых оболочек дыхательных путей работающего.

Для удобства работы в помещении необходимо нормирование параметров микроклимата (табл. 24) и применение защитных мероприятий защиты от вредного влияния отклонения параметров микроклимата.

Таблица 24. Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений (СанПиН 2.2.4.548-96).

Период года	Категория работ по уровням энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Іб (140-174)	21-23	60-40	0,2
Теплый	Іб (140-174)	22-24	60-40	0,2

5.1.2 Электромагнитное излучение

Научно-исследовательская работа выполнялась с помощью персональных компьютеров (ПЭВМ). При этом основным вредным фактором для инженера-исследователя является электромагнитное излучение, которое влияет на костные ткани, ухудшает зрение, повышает утомляемость, а также может вызвать ослабление памяти и возникновение онкологических заболеваний.

Таблица 25. Временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей, создаваемых ПЭВМ на рабочих местах.

Наименование параметров		ВДУ
Напряженность электрического поля	в диапазоне частот 5 Гц - 2 кГц	25 В/м
	в диапазоне частот 2 кГц - 400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот 5 Гц - 2 кГц	250 нТл
	в диапазоне частот 2 кГц - 400 кГц	25 нТл
Напряженность электростатического поля		15 кВ/м

Безопасные уровни излучений регламентируются нормами СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 и представлены в табл. 25.

Для того, чтобы снизить вредное влияние электромагнитного излучения при работе с ПК необходимо соблюдать следующие общие гигиенические требования:

1. Продолжительность непрерывной работы взрослого пользователя не должна превышать 2 ч, ребенка – 10 - 20 мин, в зависимости от возраста. В процессе работы желательно менять тип и содержание деятельности, например, чередовать редактирование и ввод данных и их считывание. Санитарными нормами предусматриваются обязательные перерывы в работе на ПК, во время которых рекомендуется делать простейшие упражнения для глаз, рук и опорно-двигательного аппарата.

2. Рабочее место с ПК должно располагаться по отношению к оконным проемам так, чтобы свет падал сбоку, предпочтительнее слева. При наличии нескольких компьютеров расстояние между экраном одного монитора и задней стенкой другого должно быть не менее 2 м, а расстояние между боковыми стенками соседних мониторов – 1,2 м. Экран монитора должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 60÷70 см, но не ближе 50 см

3. Для ослабления влияния рассеянного рентгеновского излучения от монитора ПК рекомендуется использовать защитные экраны из металлической сетки и металлических прутков в виде навесов, козырьков, и допустимая

величина защитного сопротивления заземления экранирующих устройств не должна быть более 40м.

Кроме этих, к средствам индивидуальной защиты (СИЗ) от статического электричества и электрических полей промышленной частоты относят защитные халаты, комбинезоны, очки, спец обувь, заземляющие браслеты.

Материалом для защитных халатов, комбинезонов, фартуков служит специальная ткань, в структуре которой используются тонкие металлические нити, скрученные с хлопчатобумажными. Шлем и бахилы костюма делаются из такой же ткани, но в шлеме спереди вшиты очки и специальная проволочная сетка для дыхания. СИЗ должны быть заземлены.

Очки изготавливаются из стекол специальных марок, металлизированных диоксидом олова.

5.1.3 Шум

Длительное воздействие шума может привести к ухудшению слуха, а в отдельных случаях – к глухоте. Шумовое загрязнение среды на рабочем месте неблагоприятно воздействует на работающих: снижается внимание, увеличивается расход энергии при одинаковой физической нагрузке, замедляется скорость психических реакций и т.п. В результате снижается производительность труда и качество выполняемой работы.

Нормирование шума призвано предотвратить нарушение слуха и снижение работоспособности и производительности труда работающих. Для разных видов шумов применяются различные способы нормирования.

Для постоянных шумов нормируются уровни звукового давления в октавных полосах со среднегеометрическими частотами 63, 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 8000 Гц. Для непостоянных шумов нормируется так же эквивалентный уровень звука. Допустимые уровни звукового давления для рабочих мест служебных помещений и для жилых и общественных зданий и их территорий различны.

Согласно ГОСТ 12.1.003-83 при разработке технологических процессов,

проектировании, изготовлении и эксплуатации машин, производственных зданий и сооружений, а также при организации рабочих мест следует принимать все необходимые меры по снижению шума, воздействующего на человека, до значений, не превышающих допустимые.

Методы и средства коллективной защиты в зависимости от способа реализации подразделяются на строительно-акустические, архитектурно-планировочные и организационно-технические и включают в себя:

1. изменение направленности излучения шума;
2. рациональную планировку предприятий и производственных помещений;
3. акустическую обработку помещений;
4. применение звукоизоляции.

Наиболее эффективны средства индивидуальной защиты (СИЗ), как правило, в области высоких частот. СИЗ включают в себя противошумные вкладыши (беруши), наушники, шлемы и каски, специальные костюмы.

5.1.4 Освещенность

Правильно спроектированное и рационально выполненное освещение производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность.

Основной задачей данной части является определение требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещенности.

Для производственных помещений всех назначений применяются системы общего (равномерного или локализованного) освещения и комбинированного (общего и местного) освещения. При учете особенностей процесса работ с установкой вихревого тока ЗМА (ТПУ, Россия) (не требует освещения для работ высокой точности) допускается применение системы общего равномерного освещения.

Длина помещения $a=6000\text{мм}$, ширина $b=4200\text{мм}$.

Выбираем лампу дневного света ЛХБ, световой поток которой равен $\Phi_{\text{лд}} = 3100 \text{ Лм}$ при мощности 40Вт .

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОД-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1230 мм , ширина – 266 мм .

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне $1,1-1,3$. Принимаем $\lambda=1,1$.

Высота помещения: $H = 3600\text{мм}$.

Расстояние светильников от перекрытия: $h_c = 400\text{мм}$.

Высота светильника над полом, высота подвеса:

$$h_n = H - h_c = 3600 - 400 = 3200\text{мм}$$

Высота рабочей поверхности над полом: $h_{\text{рп}} = 1000\text{мм}$.

Расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{\text{рп}} = 3200 - 1000 = 2200\text{мм}$$

Для двухламповых светильников ОД при одиночной установке или непрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет $3,5 \text{ м}$. Рассчитанная величина $h = 2200 \text{ мм}$ не соответствует требованиям.

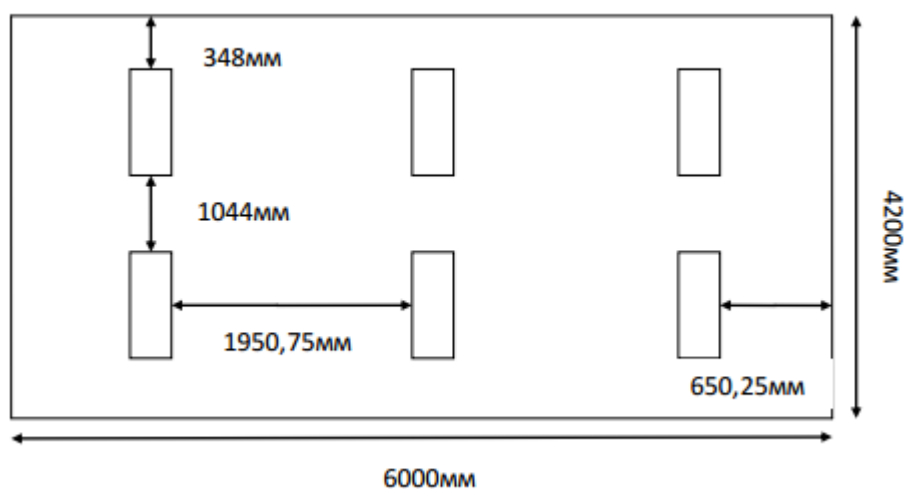


Рис. 30. Схема размещения светильников в помещении

Оптимальное расстояние между светильниками L должно составлять:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2,2 = 2,42 \text{ м}$$

Расстояние от крайних светильников до стены является оптимальным, так как рекомендуемая величина равна $L/3 = 2,42/3 = 0,8 \text{ м}$

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока:

$$\Phi = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta}$$

где нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95): $E_H = 300 \text{ Лк}$ (разряд зрительной работы V: малой точности);

Площадь освещаемого освещения: $S = 25,2 \text{ м}^2$;

Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли: $K_3 = 1,8$ (помещение с малым выделением пыли);

Коэффициент неравномерности освещения: $Z=1,1$ (для люминесцентных ламп);

Коэффициент использования светового потока: $\eta = 0,42$.

Тогда число ламп в помещении:

$$N = \frac{E_H \cdot K_3 \cdot S \cdot Z}{\Phi_{\text{ЛД}} \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 1,8 \cdot 25,2 \cdot 1,1}{3100 \cdot 0,42} = 11,50;$$

Расчет искусственного освещения показал, что нужно 12 ламп для освещения, т.е. 6 светильников ОД-2-40.

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{П}} = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 25,2 \cdot 1,8 \cdot 1,1}{12 \cdot 0,42} = 3005,36 \text{ лм}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \leq 20\%;$$

$$\frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% = \frac{3100 - 3005,36}{3100} \cdot 100\% = 3,05\%$$

Таким образом: $-10\% \leq 3,05\% \leq 20\%$, необходимый световой поток

светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

Для планирования расположения светильников нужно рассчитать расстояние между светильниками и расстояние от светильника до края помещения.

Расстояние между светильниками по длине помещения L_a определяется по формуле:

$$2 \cdot L_a + 3 \cdot 266 + 2 \cdot L_a/3 = 6000 \text{ мм.}$$

Получено $L_a=1950,75 \text{ мм}$, и $L_a/3=650,25 \text{ мм}$. Видно, что значение L_a меньше оптимального расстояния между светильниками L . Аналогично расстояние между светильниками по ширине помещения $L_b=1044 \text{ мм}$, и $L_b/3=348 \text{ мм}$.

Результат планирования расположения светильников показан на рис 30.

5.1.5 Электробезопасность

Основными причинами воздействия тока на человека являются:

1. Случайное прикосновение или приближение на опасное расстояние к токоведущим частям;
2. Появление напряжения на металлических частях оборудования в результате повреждения изоляции или ошибочных действий персонала;
3. Шаговое напряжение на поверхности земли в результате замыкания провода на землю;
4. Появление напряжения на отключенных токоведущих частях, на которых работают люди, вследствие ошибочного включения установки;
5. Освобождение другого человека, находящегося под напряжением;
6. Воздействие атмосферного электричества, грозových разрядов.

Неисправность проводки установки может стать причиной поражения электрическим током. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый не отпускающий ток составляет 50 Гц (6-16мА). Защита от воздействия электрического тока осуществляется путем проведения организационных, инженерно-технических и лечебно-профилактических мероприятий.

Согласно ГОСТ 12.1.019. ССБТ, электробезопасность должна обеспечиваться конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты. Электроустановки и их части выполнены таким образом, чтобы работающие не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и электромагнитных полей, и соответствовать требованиям электробезопасности.

Согласно ПУЭ 7.4 «Правила устройства электроустановок» помещение, в котором находится установка, предназначенная для нанесения оксидов и оксинитридов титана на стальные подложки, относится к помещениям без повышенной опасности, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность. К таким условиям относятся: сырость (влажность более 75 %), токопроводящей пыли, токопроводящие полы (металлические, земляные, железобетонные, кирпичные и т.п.); высокие температуры (выше 35 °С); возможность одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землей технологическим аппаратам, механизмам, с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования - с другой. В лаборатории находятся электрические установки с классами напряжения до 1 кВ, в которых, согласно ГОСТ12.1.038-82 ССБТ, предельно допустимые безопасные значения тока, напряжения и сопротивления не должны превышать значений 0,1 мА, 36В и 4 Ом соответственно.

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

1. содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;
2. своевременно проводить техническое обслуживание;
3. соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;
4. проводить инструктаж для работников.

В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть использованы:

1. изоляция токоведущих частей;
2. малое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделяющих трансформаторов;
5. использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
6. средства индивидуальной защиты и предохранительные приспособления: диэлектрические перчатки, галоши, изолирующие штанги, изолирующие и электроизмерительные клещи, диэлектрические резиновые ковры, указатели напряжения.

5.1.6 Пожар взрывоопасность

Согласно НПБ 105-03 используемое помещение относится к категории пожароопасной В4, т.е. в которых находятся горючие и трудно горючие жидкости, вещества и материалы (в том числе пыли и волокна), но удельная пожарная нагрузка на участке находится в интервале $1-180 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-2}$.

В лаборатории разработаны инструкции о мерах пожарной безопасности для каждого взрывопожароопасного и пожароопасного участка (мастерской, цеха и т. п.) в соответствии с приложением № 1 ППБ 01-03.

Согласно НПБ 105-95 и СНиП 21-01-97 работники допускаются к работе только после прохождения инструктажа о мерах пожарной безопасности, во всех помещениях вывешены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны и таблички с направлением пути эвакуации и план эвакуации.

Согласно ППБ 01-03 в здании, где ведутся работы, предусмотрены инженерно-технические решения, которые обеспечивают в случае пожара эвакуацию людей (аварийные выходы), подачу средств пожаротушения к очагу, есть сигнализация и работает оповещение о пожаре.

Пожарные краны, огнетушители и другая пожарная техника для защиты объектов соответствует (ГОСТ 12.1.004-91 с измен. 21.10.1993 г).

На рисунке 31. представлен план эвакуации 204 аудитории 3 корпуса, где находится установка для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения. По плану видны основные эвакуационные выходы и огнетушители.

Из огнетушителей разных видов наиболее широко используются углекислотные, порошковые и воздушно-пенные. Огнетушители воздушно-пенные используются при тушении пожаров классов А и В (дерево, краски и ГСМ) не допускается применять для тушения электроустановок под напряжением, а также щелочных металлов; эксплуатируются при температуре от +5 до +50°С.

Порошковые огнетушители используются в качестве первичного средства тушения пожаров класса А (твердых веществ), В (жидких веществ), С (газообразных веществ) и электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В; огнетушители не пригодны для тушения загораний щелочных и щелочноземельных металлов и других материалов, горение которых может происходить без доступа воздуха.



Рис. 31. План эвакуации из рабочего помещения

Огнетушители углекислотные предназначены для тушения загораний различных веществ, горение которых не может происходить без доступа воздуха, загораний на электрифицированном железнодорожном транспорте, электроустановок, находящихся под напряжением не более 10кВ. Преимуществом углекислотных огнетушителей является отсутствие следов тушения. Огнетушители не предназначены для тушения загораний веществ, горение которых может происходить без доступа воздуха (алюминий, магний и их сплавы, натрий, калий).

В лабораториях расположены огнетушители порошковые ОП-4(з)-АВСЕ-02 (предназначен для тушения твердых, жидких и газообразных веществ и электроустановок до 1000В).

Причинами возникновения пожара могут быть:

1. Нарушение правил эксплуатации электрического оборудования;
2. Курение в неустановленных местах;
3. Перегрузка электрических сетей;
4. Нарушение правил пожарной безопасности;
5. Неправильное хранение возгорающих веществ.

5.2 Организационные мероприятия обеспечения безопасности

Для обеспечения безопасности перед началом работы необходимо правильно надеть спецодежду, подготовить для работы необходимый инструмент и приспособления, приготовить рабочий стол. Также необходимо проверить отсутствие внешних повреждений электрооборудования, наличие и исправность контрольных, измерительных и сигнальных приборов, компьютера, тумблеров, переключателей и т.п. При выявлении неисправностей необходимо доложить руководителю лаборатории.

Запрещается приступать к работе, если выявлены неисправности любого используемого оборудования, если истек срок очередного освидетельствования баллона, истек срок проверки манометра, если персонал не прошел в установленном порядке обучение и проверку знаний безопасности труда.

Работа с установкой должна производиться в чистом помещении, свободном от пыли, паров, кислот и щелочей, агрессивных газов и других вредных примесей, вызывающий коррозию. Недопустимо наличие открытого огня около прибора.

После окончания работы с установкой необходимо:

1. Убедиться, что все клапаны контроллера закрыты;
2. Выйти из программы, отключить питание компьютера;
3. Отключить установку и насос от электросети.

5.3 Охрана окружающей среды

В данной работе отходами являются металлические порошки, полученные вследствие чистки камеры и других компонентов установки.

Порошки, главным образом, состоят из стали, титана и оксинитридов титана. Для утилизации этих отходов сначала следует их разделить, для этого можно использовать магнит. После разделения отходов на 2 подгруппы: сталь и оксинитриды титана, нужно их перевести на специальные места на переработку.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Рассмотрим две наиболее типичных чрезвычайных ситуации, которые могут произойти на предприятии.

Первый случай: остановка производства в результате сильных морозов.

Меры по предупреждению ЧС:

1. Повышение устойчивости системы электроснабжения. В первую очередь целесообразно заменить воздушные линии электропередач на кабельные (подземные) сети, использовать резервные сети для запитки потребителей, предусмотреть автономные резервные источники электропитания объекта (передвижные электрогенераторы).

2. Обеспечение устойчивости теплоснабжения за счет запасных автономных источников теплоснабжения, кольцевания системы, заглубления теплотрасс.

3. Обеспечение устойчивости систем водоснабжения (устройство дублирования вод питания, кольцевание системы, заглубление водопроводов,

обустройство резервных емкостей и водохранилищ, очистка воды от вредных веществ и т.п.).

4. Обеспечение устойчивости системы водоотведения. Повышение устойчивости системы канализации достигается созданием резервной сети труб, по которым может отводиться загрязненная вода при аварии основной сети. Должна быть разработана схема аварийного выпуска сточных вод непосредственно в водоемы. Насосы, используемые для перекачки загрязненной воды, комплектуются надежными источниками электропитания.

Второй случай: диверсия.

Для обеспечения безопасности работника, предотвращения хищений и проникновения посторонних лиц на предприятие следует использовать ряд мер безопасности:

1. Организовать контрольно-пропускной пункт.
2. Установить системы видеонаблюдения в производственных цехах, а также на всех входах и выходах из здания.
3. Установить оповещающие системы безопасности при несанкционированном проникновении на предприятие в нерабочее время.

5.5 Перечень законодательного документа

К работе на установке для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинские противопоказания, прошедшие обучение безопасности труда и инструктаж на рабочем месте.

К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний норма и правил работы с электроустановками, правил безопасности работы с газовыми баллонами, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы на установке для исследования термо- и радиационно- стимулированного газовыделения, имеющие не менее II группы по электробезопасности и получившие допуск к работе с газовыми баллонами.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности, правил безопасной работы с газовыми баллонами проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца.

Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в Журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы:

1. инструкция № 2-25 по охране труда при выполнении работ на установке Gas Reaction Controller;

2. инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В;

3. инструкция № 2-07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением.

Документы по воздействию ПЭВМ:

1. инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ;

2. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы;

3. ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности;

4. ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности;

Микроклимат:

1. ГОСТ 12.1.005 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

2. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

Шум:

1. ГОСТ 12.1. 003 – 83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.

2. СНиП П-12-77. Защита от шума.

Освещенность:

1. СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение.

Выводы

В ходе рассмотрения безопасности и гигиены труда при осуществлении работ по нанесению покрытий на установке для исследования термо- и радиационно- стимулированного газовыделения, были выявлены вредные и опасные факторы рабочей зоны, причины и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные ситуации и поведение в них, представлены порядки работы на данной установке. Для обеспечения безопасности жизнедеятельности обязательно выполнить работу по правилам.

6. Обзор на иностранном языке

Introduction

Behavior of hydrogen in metals is an important technical and scientific challenge for a wide range of problems of fundamental and applied nature. The interest in the question of hydrogen permeability and accumulation is associated to the need for choosing the constructive materials and solving the problems of materials science for the: fission and fusion reactor; plasma- chemical installations with hydrogen atmosphere; hydrogen accumulators in hydrogen energy; oil- and gas pipelines, etc. Hydrogen, dissolves in metals during melting, casting, at electro-chemical, and nuclear and other processes is one of the causes of defects, and cracks, which changes in the plastic properties of metals (hydrogen embrittlement), leading to a destruction of the products. Besides, metals and alloys have a unique property of accumulating and storing large amounts of hydrogen per unit volume, which is actually important in the problems of hydrogen energy. Studying the mechanism of hydrogen embrittlement is a scientific problem, seeks to address the fundamental problem of the negative influence of hydrogen on the mechanical properties of materials and to provide methods for the recovery of their properties, including during radiation exposure.

At the same time, hydrogen, which is considered as the lightest atom and has a high mobility in solids, is of independent interesting for studying its behavior in metals exposed to radiation. The migration of hydrogen from metals and alloys stimulated by radiation has been studied in connection with the problem of hydrogen embrittlement of the construction materials in fission and fusion reactors. These studies have well-defined practical orientation and refer to conditions close to operational, neutron irradiation, γ -rays, protons and α -particles with energies above the threshold value, which forms defects in solids. Studies have shown that there is an increase in the diffusion rate and of hydrogen permeability in metals.

Interesting theoretical problems associated to the detection of hydrogen atmosphere in solids, are supplies to the ability to store the energy in solids, at a time much longer than the time of photon- electron relaxation in metals. Experimentally, it

is shown that the process of diffusion and release of hydrogen from metals can be accelerated due to several effects, amongst irradiation and deformation.

An excitation of vibrational degrees of freedom in the hydrogen subsystem takes place, under the effect of radiation energy. The diffusion of atoms in the presence of an excited subsystem of light atoms, can be stimulated not only by thermal vibrations energy kT , but also by the energy of non-equilibrium fluctuations of internal hydrogen atmosphere $\hbar\omega$, which in the conditions of feeding radiation can greatly exceed kT . The vibration-vibration exchange can effectively implemented in a hydrogen subsystem between the impurity states and the hydrogen subsystem. Under these conditions, the diffused hydrogen and impurities become non-equilibrium process, stimulated by the presence of excited hydrogen atmosphere. In contrast to electron, hydrogen-metal subsystem is able to maintain energy supply at a time, sufficient for the implementation of the accelerated diffusion processes.

6.1 Research methods and equipment

The method of thermally outgassing (TCГВ):

Based on the fact that heating a surface in vacuum to certain temperatures, the chemical and physical bonds between the adsorbed molecules and the surface are destroyed resulting in the concentration reduction of the molecules near the surface.

The method of radiation-stimulated outgassing (PCГВ):

Involves the kinetic energy transferred to an atom or a molecule in a collision with an electron or X-ray radiation. Direct transmission pulse can cause desorption only in case of physical adsorbed particles, but may not have any noticeable effect on the chemical adsorbed particles.

Experimental setup:

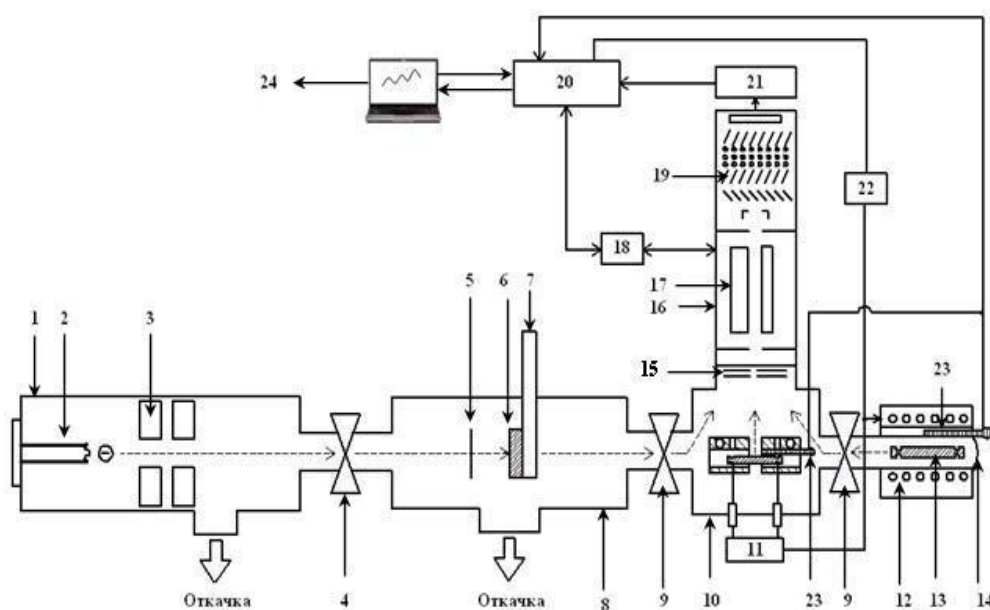


Fig. 1. Functional diagram of the setup for the study of thermal and radiation stimulated outgassing: 1 - electron gun; 2 - cathode electron gun unit; 3 - focusing system of the electron gun; 4 - high-vacuum valve; 5 - box (tungsten foil for measuring the electron current); 6 - sample for radiation-stimulated research; 7 - sample cooling device; 8 - titanium vacuum chamber; 9 - high-vacuum valves; 10 - chamber for high temperature heating of the sample (2000°C and above); 11 - high temperature heating unit; 12 - external heater; 13 - sample for low-temperature heating (up to 1000°C); 14 - external

heating chamber; 15 - Ionizer mass spectrometer; 16 - mass spectrometer; 17 - quadrupole mass analyzer of the mass spectrometer; 18 - control unit of the mass spectrometer; 19 - mass spectrometer detector (secondary electron multiplier); 20 - the automation system; 21 - signal amplifier with electron multiplier; 22 - external heating unit; 23 - thermocouples; 24 – Computer.

It is placed on the welded frame and consists of a high-vacuum chamber and pump, heating and electron irradiation system samples, mass spectrometers. The vacuum pump system achieves a minimum pressure equal to 10^{-7} torr, in all analytical chambers.

Study gassing with linear heating was conducted by an external heating nichrome heater chamber (heating to the temperature ~ 1000 ° C). The external heater 12 is a quartz tube, which is wound a spiral of nichrome, covered insulator. The sample temperature is measured in the heating chamber by a chromel-alumel thermocouple 23.

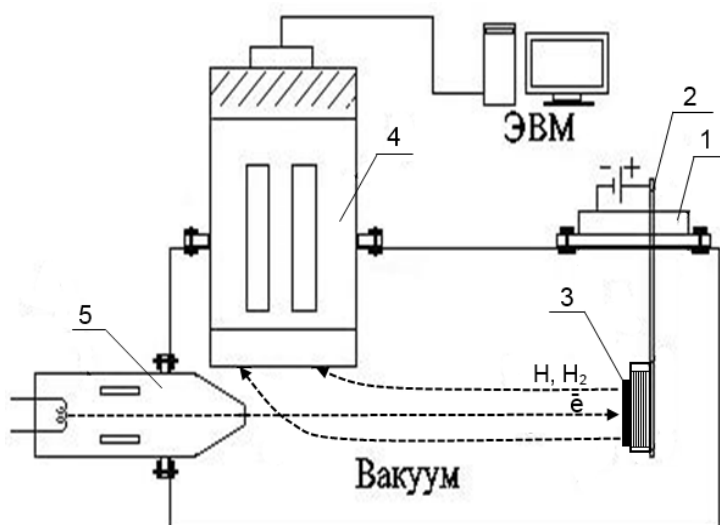


Fig. 2. Apparatus for the study of radiation-stimulated outgassing: 1 - removable flange with a sample heater; 2 - power supply to the heating element; 3 - the sample; 4 - mass spectrometer; 5 - the electron gun.

The impact of accelerated electrons in the samples was carried out by a research complex shown in Fig. 1. The energy can be produced in which the irradiation with accelerated electrons is in the range of 10-120 keV, and the current at the surface can

be changed to 1 mA. Electron current measurements made directly with the sample, and the sample is located in front of the tungsten foil (Fig. 2 is not represented) allowing the sample overlap from direct electron irradiation surface, without breaking the vacuum.

6.2 Mechanisms of hydrogen migration under the effect of ionizing radiation

The existence of hydrogen in metals with concentration ($\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), saturates the broken bonds, capture the point defects, dislocations and micro-cavity. The irradiation under the effect of ionizing radiation with energy below the threshold value for defects formation causes: liberation of the hydrogen atoms of the dislocation, stimulated desorption of hydrogen from the grain boundaries and non-equilibrium dissociation of hydrogen molecules in the micro cavities. Hydrogen atoms in metals have extremely high mobility up to 10^{12} hops per second at temperature ($T = 300 \text{ K}$), which is 15-20 times higher than the mobility of heavy impurities at the same temperature. In addition, under the effect of irradiation the local vibration of H-bonds lies outside the phonon spectrum of the crystal and in the process of forced relaxation, generated immediately 3-5 phonons or energy transferred by mechanism of "dipole (quadrupole) - charge" to electronic subsystem of solids. The speed of these processes is 10^7 - 10^{10} s^{-1} , and the H-bond vibrations are able to make about 10^5 - 10^6 oscillations before relaxation. This form of the hydrogen subsystem produces favorable conditions for the exchange of vibration-translation (V - T exchange), non-equilibrium redistribution and release of hydrogen from the solid material by irradiation. Consequently, even in metals with fast relaxation in the electronic subsystem ($\tau < 10^{13}$ - 10^{14} s), the presence of light hydrogen atoms creates a condition of temporary accumulation of energy and contributes to the movement of hydrogen, and other impurity atoms. The electronic states of core atoms are excited by primary radiation provide the transfer of primary beam energy to the vibrational degrees of freedom of the internal H-subsystems. Under these conditions, the removal of hydrogen from the places of localization becomes thermally non-equilibrium and can't be stimulated by the energy of the thermal phonons kT , while it can be stimulated by long-lived non-

equilibrium energy of vibrational excitation $\hbar\omega$ hydrogen subsystem.

The non-equilibrium energy of vibrational excitation of the hydrogen-metal subsystem can be estimated by comparing equilibrium and non-equilibrium diffusion coefficient of hydrogen.

For example, by irradiation of Pd samples with electrons at a temperature 40 °C, the diffusion rate of hydrogen isotopes can be increased up to 30 times. At the non-equilibrium internal excitation, the effective diffusion coefficient of the hydrogen subsystem given as:

$$D^{ef} = \frac{\Gamma_{ex}}{\Gamma + \Gamma_{ex}} D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{\hbar\omega}\right),$$

And for equilibrium internal excitation, the effective diffusion coefficient given as:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right),$$

Where Γ_{ex} - the generation rate of vibrational excited states in the hydrogen-metal subsystem; Γ - the relaxation rate of the vibrational excited states in metals, ($\Gamma/\Gamma_{ex} \approx 50$); E_D - activation energy of diffusion (0.23 eV for H in Pd), the energy of the vibrational states can be estimated, as $\hbar\omega = 0.2$ eV.

The relation between the equilibrium and the non-equilibrium effective diffusion coefficients at 313 K given as:

$$\frac{D^{ef}}{D} = 30,$$

The close meaning of the energy can be obtained by estimation of the hydrogen plasma vibration energy (existing in palladium in form of protons) subsystem, if it is considered by the analogy of free electrons in metals.

If we consider that, the degree of saturation of Pd with hydrogen is high, and approximately one atom of H (D) for each atom of Pd, then energy of plasma vibration:

$$\hbar\omega = \hbar e \sqrt{\frac{\rho_{Pd} N_A}{\mu_{Pd} m_p \epsilon_0}} \cong 0.2 eV,$$

Where ρ_{Pd} , μ_{Pd} - the density and molar mass of palladium; m_p - the mass of proton; N_A - Avogadro's number; ε_0 - electric constant.

In this way, the degree of non-equilibrium ($\hbar\omega/kT$) and the life time of the excited hydrogen subsystem in metals may be high and sufficient to stimulate non-equilibrium diffusion and release of hydrogen and deuterium from metals by irradiation.

Another additional reason for the non-equilibrium emission of hydrogen (deuterium) from metal, saturated with H and D atoms, by irradiation is effectively reduced the potential barrier to release H^+ and D^+ from the depth of the metal to the surface. And also, neutralize them, and accelerate the recombination of H and D atoms to form the non-equilibrium desorption of molecules.

At a sufficiently high concentration of H (D)-bonds in the depth of metal, a vibrational excitation from the place of their generation begins to "propagate" throughout the entire volume of the sample as a result of resonance exchange of vibrational energy between the H-bonds, located in equivalent positions (Fig. 1 shows only the deuterium atoms, although we mean that by migration of H to the surface, they recombined to form H_2 , HD, and D_2 molecules). Since the oscillation frequency ω of light atoms H (D) are outside the phonon spectrum of the crystal, so the relaxation of these bonds by the phonon mechanism is complicated, and the hydrogen-metal subsystem moves under the effect of radiation energy in non-equilibrium vibrational excited state with energy $\hbar\omega$, more than the thermal energy kT .

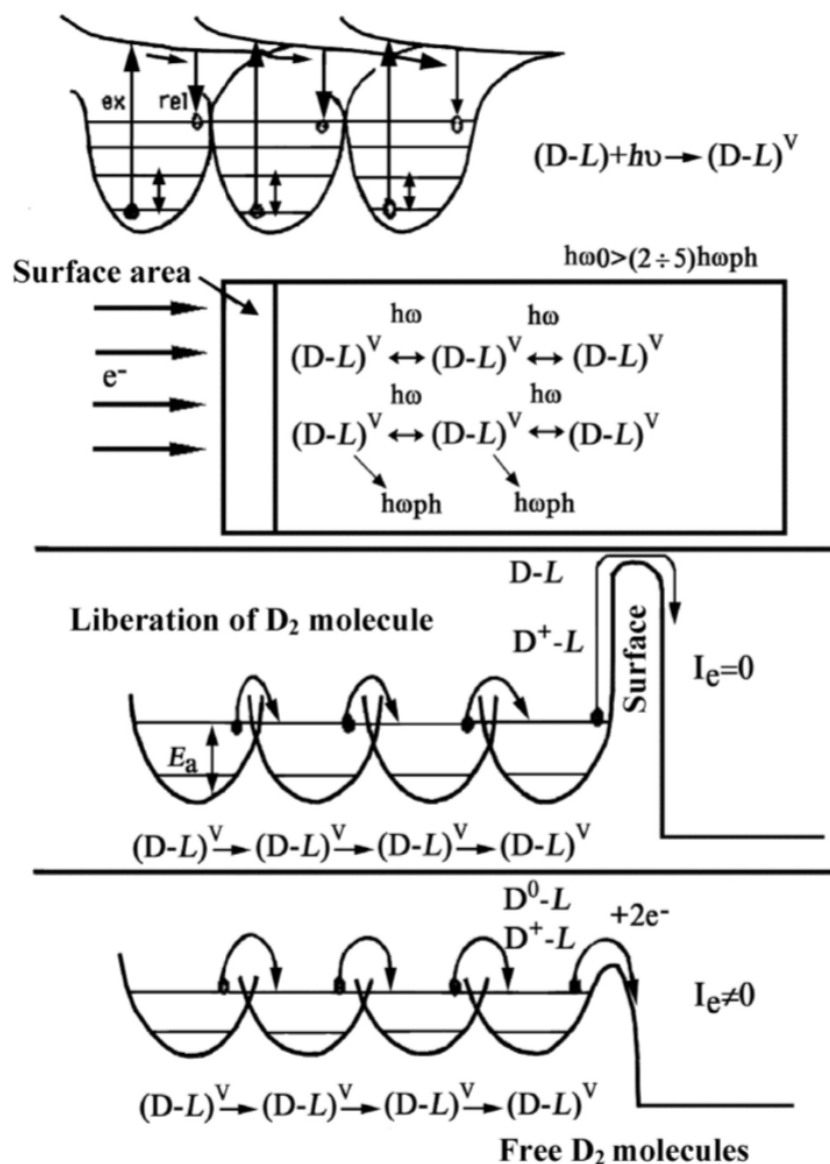


Fig. 3. Energy schematic diagram for radiation-stimulated releases of H₂ (D₂) from metal surface, $\hbar\omega_{ph}$ - the energy of the equilibrium phonons (kT).

When the energy of vibration excitation (H-L)^V connection exceeds the activation barrier of the transition path between two equivalent states in the lattice, a non-equilibrium migration of hydrogen from the depth of the metal started. The release of hydrogen from the volume of the metal, must overcome the surface potential barrier, associated with changes in the dimension of the system and electron capture. This potential barrier may be significantly reduced at the place of effect of the electrons beam on the specimen, where the neutralization process takes place in the conditions of equilibrium disturbance, also the migration to the surface is accelerated by the excitation of hydrogen subsystem (Fig. 3). The atoms of H (D) migrate to the metal

surface and upon collision, these atoms recombined to form H₂ (D₂, HD) molecules. The processes of migration of atoms to the surface and desorption of molecules are accelerated in the presence of vibration excitation of hydrogen bonds, generated under the effect of radiation. The effective channel of the hydrogen subsystem excitation in solids may be due to the process involving the Auger electrons. During irradiation, electrons are knocked out from the inner shells of adsorption with a sufficiently high energy.

Under Auger-relaxation, the holes created by the primary radiation in the core of atoms can transfer electrons to the external term repulsive state with further decay of H-bond. The probability of electron Auger-transition is determined by the excess energy ΔE and equal to $\eta = a\Delta E^3$, where a -constant depends on the material; $6 \times 10^{-4} \leq a \leq 1.5 \times 10^{-6}$. The cross section of photo absorption: $\sigma_0 = 10^{-18} \text{ cm}^2$; cross section X-ray and electron-stimulated desorption (dissociation) involving Auger-processes estimated as: $\sigma = \sigma_0\eta = 10^{-21}-10^{-24} \text{ cm}^2$.

The available experimental data estimating cross section are not contrary to that given above. Therefore, the desorption cross section of H⁺ from the surface of Pd (111) under the action of electrons with energy 100 keV and current density 1.3 mA/cm² is equal to 10^{-23} cm^2 ; photo desorption cross section of H₂O from the surface of glass is equal $4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$; desorption cross section of hydrogen from the stainless steel surface is in the range of $10^{-18}-10^{-20} \text{ cm}^2$.

Let's evaluate the effectiveness of the hydrogen atoms "liberation" in metal under the influence of radiation. When the samples irradiated with primary electrons or X-ray, their reduction takes place in a cascade of secondary particles (electrons, X-ray) with multiplication factor k_0 . Which, in turn, are able to stimulate the "liberation" of hydrogen atoms from the localized state. Hydrogen atoms, released as a result of V - T exchange. Auger-process and electron transition to a repulsive term can migrate with a rate of Γ_D , and from the places of delocalization or recaptured with a rate of Γ_I during the relaxation of excited states. In metals, the main pass of relaxation for vibrational excited states is the process of transformation the excess energy to the conduction electrons, running at a rate:

$$\Gamma^D \sim 10^{10} \text{s}^{-1} (D^2 - W), \quad \Gamma^1 \sim 10^{11} \text{s}^{-1} (H - W).$$

At steady-state conditions, the number of non-equilibrium liberated hydrogen atoms, referred to the number of excited particles per unit volume:

$$\beta = \frac{n^* \Gamma_D}{j/\lambda} = G \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1} = \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1} n \sigma k_0 \lambda,$$

Where $G = n \sigma j k_0$; j - the intensity of initial radiation; σ - cross section of non-equilibrium desorption (or dissociation) process; λ - the path length of the primary particles with energy reduced in a stage of low energy secondary excitations.

The effective yield of hydrogen atoms is available with rapid leave from excited connection and the presence of non-equilibrium channel for excited atoms with appreciable yield ($n \sigma j k_0 \lambda \geq 1$). Under the condition of thermal non-equilibrium of hydrogen atmosphere we have:

$$\Gamma_D \approx \nu \cdot \exp(-E_D/\hbar\omega),$$

Where E_D - is the activation energy of non-equilibrium yield of hydrogen H from localized places. ($E_D \approx 0.25$ eV); $\hbar\omega = 0.2$ eV - the energy of non-equilibrium yield of quantum oscillation in the excited H-bond; $\nu = 10^{13}$ - 10^{14} s⁻¹ - vibrational frequency of H-bond. In the case of thermal stimulation $\Gamma_D = \nu \exp(-E_D/kT)$ provided that $\Gamma_D > \Gamma_1$ not performed. However under non-equilibrium conditions $\Gamma_D = \nu \exp(-E_D/\hbar\omega)$ equal to or exceeds Γ_1 . Therefore, non-equilibrium occupation of vibrational levels in the H-bonds and the excitation of the internal hydrogen atmosphere can stimulate motion, redistribution and release of hydrogen from metal.

The effectiveness of radiation-stimulated non-equilibrium release of hydrogen atoms in the secondary excited state with energy ~ 1 eV at the interaction of ionizing radiation can be expressed as:

$$\beta = \frac{N_H}{jVt} = n \sigma \lambda k_0 \Omega \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1}.$$

Let us estimate β for the electrons (energy 105 eV) interacted with the hydrogen saturated palladium. Such electrons generate in its pass several secondary particles k_0

(photons, electrons) with energy $\sim 1.0\text{eV}$ (at a final stage), ($k_0 = 10^5$), while the thickness of the layer $\lambda \approx 5 \times 10^{-4}$ cm, the interaction cross section of secondary particles $\sigma \approx 10^{-22}$ cm², $\Gamma_D \gg \Gamma_I$, and the solid angle $\Omega = 4\pi$. It is easy to see that the estimated thus the value of $\beta \sim 1-3$ is in a good agreement with the experimental values $\beta_{exp} \geq 1$.

The approximation is considered that the processes of equilibrium diffusion and desorption don't limit the hydrogen yield from solids under the effect of radiation. In general case, these processes should be considered, especially in the case of bulk samples and at significant binding energies of hydrogen atoms and molecules to the surface.

6.3 The model of radiation-stimulated diffusion and desorption

The mechanism of accelerating the hydrogen isotopes release from metals under the influence of ionizing radiation, probably depend on the properties of the hydrogen subsystems, with oscillation frequencies exist outside the phonon spectrum of the crystal. The energy supply of the primary radiation causes vibrational excitation of the degrees of freedom of the hydrogen bonds.

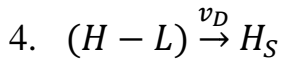
Vibrational-vibrational exchange can be effectively carried out between the impurity states and hydrogen subsystem. Under these conditions, the diffusion of hydrogen isotopes and other impurities become thermally non-equilibrium processes, stimulated by the presence of the primary radiation. In contrast to the electronic subsystem in metals, hydrogen subsystem is able to maintain energy for sufficiently long time, which is required for implementation the processes of acceleration diffusion. The non-equilibrium release of hydrogen under the influence of radiation is related to the concentration and properties of the hydrogen subsystem. The effects related to the non-equilibrium release of hydrogen isotopes, should be nonlinearly increase with increasing beam current density and hydrogen isotopes concentration (similar results obtained in Refs, and takes place in the experiment).

Another additional reason for the non-equilibrium emission of hydrogen (deuterium) from metal, saturated with H and D atoms is that by irradiation the

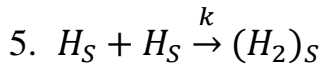
potential barrier effectively reduced, encourage the release of H^+ and D^+ from the depth of the metal to the surface. Therefore, neutralization process accelerate the recombination of H and D atoms to form the non-equilibrium desorption of molecules. Desorption of H_2 molecules energetically more favorable compared to the desorption of atoms.

Diffusion of hydrogen atoms appear on the surface at the speed v_D . Hydrogen atoms recombine on the surface in a form of molecules, which are recently adsorbed in equilibrium or non-equilibrium after the vibrational excitation by radiation. The molecules are desorbed with probability v'_{-3} .

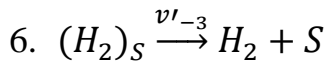
Stages model of this processes as follows:



Atoms H Diffusion output on the surface from unexcited connection with speed v_D ;



Recombination of atoms on the surface;



Desorption molecule.

Where: v_D – diffusion rate of hydrogen release at the surface; k – recombination reaction rate of diffusion of atoms H; v'_{-3} – the relative probability of desorption.

We introduce the notation for surface concentrations at time t : $H_S \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_S \rightarrow N_2(t)$, $(H_2^v)_S \rightarrow N_2^v(t)$. Change of adsorbate concentrations over time is described by the system of differential kinetic equations (considered outputs atoms and desorption of molecules with only the excited sides of sample):

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= v_D n(0, t) \sigma_1 N - k N_1^2, \\ \frac{dN_2}{dt} &= k N_1^2 + v_D n(0, t) \sigma_2 N_1 - v'_{-3} N_2, \\ N_0 &= N + N_1 + N_2. \end{aligned}$$

Where, $N_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ the total number of adsorption sites on the surface.

This system allows you to calculate the flux of desorbed hydrogen molecules:

$$I = v'_{-3} N_2,$$

$$v'_{-3} = v'_{-30} \exp\left(-\frac{q_3 + E_3}{kT}\right),$$

$$v'_{-30} = 10^7 \div 10^8 \text{ c}^{-1},$$

$$\sigma_1 \sim 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \text{ cm}^2,$$

$$\sigma_2 \sim 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \text{ cm}^2,$$

$$k = 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}.$$

σ_1 – section of hydrogen atoms adsorbed on the surface;

E_1 – activation energy of hydrogen atoms adsorbed on the surface;

σ_2 – section of percussive recombination hydrogen atoms with adsorbed hydrogen atoms on the surface;

E_2 – activation energy of percussive recombination hydrogen atoms on the surface;

k – reaction rate recombination diffusion of atoms H;

E_k – activation energy of recombination diffusion of atoms H on the surface;

v'_{-3} – relative probability of desorption;

$q_3 + E_3$ – activation energy for desorption of H_2 molecules on the surface.

6.4 Numerical methods for solving equations (Finite-difference method)

Diffusion of hydrogen into the subsystem in the metal plate thickness d by the equation:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2},$$

Where x - radial coordinate; D - diffusion coefficient; τ - time, n - hydrogen concentration.

With the following boundary and initial conditions:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = v_D n(0, t),$$

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} = -v_D n(d, t),$$

$$n(x, t = 0) = n_0.$$

The concentration of atoms H at depth x , at time t is equal to $n(x, t)$. The diffusion of H atoms with velocity v_D and diffusion coefficient D^v . In terms of linear heating temperature of the sample changes with:

$$T = T_0 + \beta t$$

Value $\beta = 0, 5 - 10$ deg / sec.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), v_D = v_{D0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), D = \frac{l_D^2}{\tau_D}, v_D = \frac{l_D}{\tau_D}.$$

Where: E – the activation energy of the atom H diffusion in metal; l_D – length of diffusion jump ($10^{-5} - 10^{-6}$ cm); τ_D – time between the jump diffusion of an atom in the lattice. The activation energy of the atom H of diffusion and diffusion coefficient H in different metals are presented in Table 1.

Table 1. Activation energy of the atom H diffusion and diffusion coefficient H in different metals.

Металл	$E, \text{эВ}$	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$
Zr/H	0,4	$3,71 \cdot 10^{-3}$
Ni/H	0,42	$6,9 \cdot 10^{-3}$
Pd/H	0,23	$2,9 \cdot 10^{-3}$

In order to allow the equation goes to the method of finite differences, from the equation (1) we have made the following modification.

For radial operation:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau},$$

$$\frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2},$$

$$\frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau} = D \left(\frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2} \right),$$

$$A_i n_{i+1}^{n+1} - B_i n_i^{n+1} + C_i n_{i-1}^{n+1} = F_i,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A_i = \frac{D}{h^2} \\ B_i = \frac{D}{h^2} + \frac{1}{\tau} \\ C_i = \frac{D}{h^2} \\ F_i = -\frac{1}{\tau} n_i^n \end{array} \right. ,$$

$$n_i = \alpha_i n_{i+1} + \beta_i,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_i = \frac{A_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \\ \beta_i = \frac{E_i \beta_{i-1} - F_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \end{array} \right. .$$

Since we will use implicit difference scheme, the left boundary condition is necessary first to determine the coefficients α_i and β_i from the relation $n_i = \alpha_i n_{i+1} + \beta_i$.

So,

$$D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} = v_D n(0, t),$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{v_D}{D} n_1 = \frac{1}{l_D} n_1.$$

We expand $n(x)$ function in a Taylor series in the neighborhood of $x = 0$ up to second order with respect to h :

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right|_{x=0}^{n+1},$$

Using the equation hydrogen diffusion obtain:

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=0}^{n+1},$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=0}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{n_1^{n+1} - n_1^n}{\tau} = \frac{1}{l_D} n_1^{n+1},$$

$$\frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D\tau} n_1^{n+1} + \frac{h}{2D\tau} n_1^n = \frac{1}{l_D} n_1^{n+1},$$

Or:

$$n_1^{n+1} = \frac{2D\tau l_D}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} n_2^{n+1} + \frac{h^2 l_D}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} n_1^n,$$

Thus,

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{2D\tau l_D}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} \\ \beta_1 = \frac{h^2 l_D n_1^n}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} \end{cases},$$

Define n_N using the right boundary condition:

$$D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = -v_D n(d, t),$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = -\frac{v_D}{D} n_N = -\frac{1}{l_D} n_N,$$

$$n_{N-1}^{n+1} = n_N^{n+1} - h \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=d}^{n+1},$$

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{x=d}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{n_N^{n+1} - n_N^n}{\tau} = -\frac{1}{l_D} n_N^{n+1}$$

$$\frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D\tau} n_N^{n+1} - \frac{h}{2D\tau} n_N^n = -\frac{1}{l_D} n_N^{n+1},$$

$$n_{N-1} = \alpha_{N-1} n_N + \beta_{N-1},$$

Thus,

$$n_N^{n+1} = \frac{h^2 l_D n_N^n + 2D\tau l_D \beta_{N-1}}{h^2 l_D + 2D\tau[h + l_D(1 - \alpha_{N-1})]}.$$

6.5 Experimental and calculation results

Experimental results and analysis:

Experimental samples were alloy Zr, Ni and Pd. The samples were saturated with hydrogen in an electrochemical cell in 1 mol/L sulfuric acid solution for 1-48 hour, the current density $I = 0.01-0.5 \text{ A / cm}^2$.

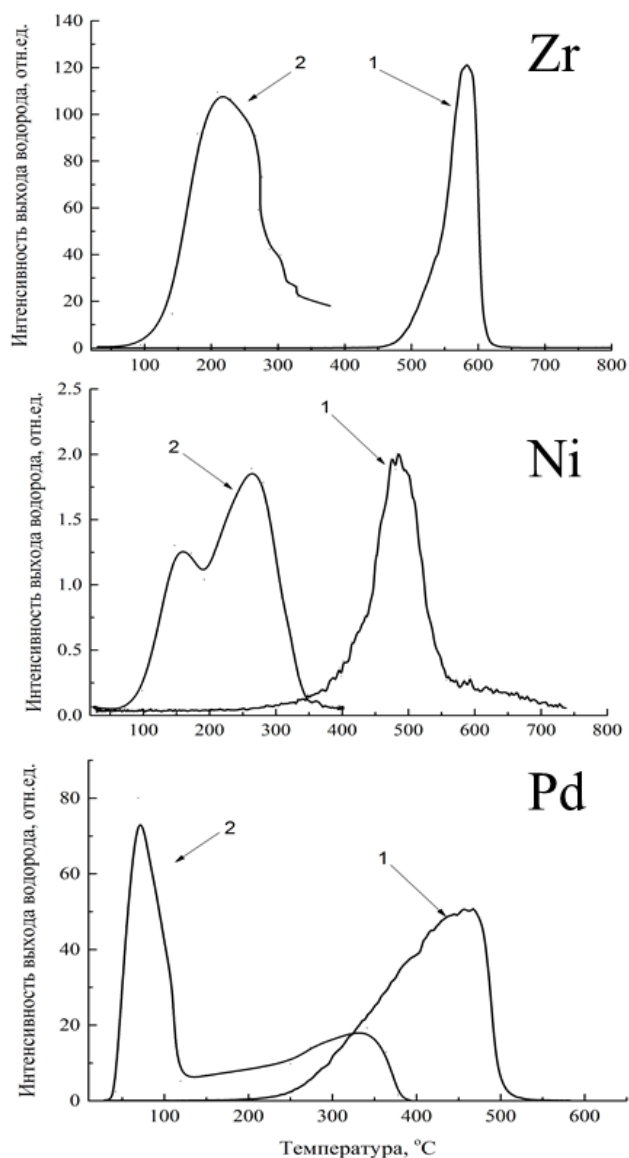


Fig. 4. The relative amounts of hydrogen release from the sample (Zr, Ni, Pd) per unit time of the temperature of the processes thermally outgassing (1) и radiation-stimulated outgassing (2), saturation hydrogen by electrochemical method (Zr: $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$, $I=0,02\text{A}$, $t=48\text{h}$; Ni: $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$, $I=0,03\text{A}$, $t=40\text{h}$; Pd: $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$, $I=0,09\text{A}$, $t=20\text{h}$).

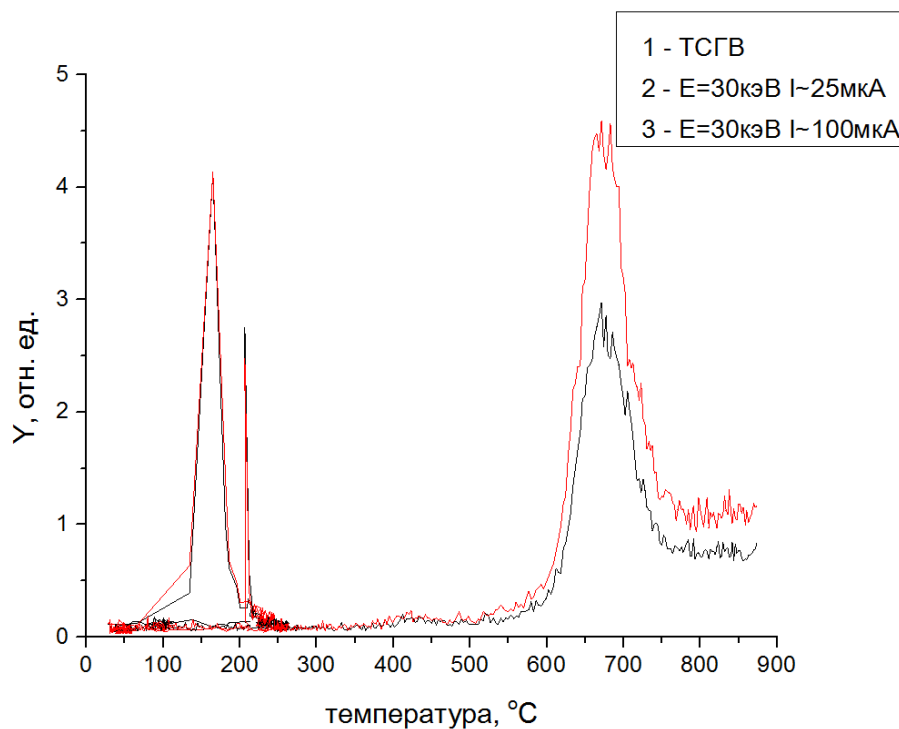


Fig. 5. The relative amounts of hydrogen release from the sample (ZrNb (1%)) per unit time of the temperature in the processes thermally stimulated outgassing and radiation-stimulated outgassing

This graph shows you the relative amounts of hydrogen release from the sample (ZrNb (1%)) per unit time of the temperature of the processes thermally stimulated outgassing and radiation-stimulated outgassing: 1 - results of the processes thermally stimulated outgassing ($T = 30 - 870^{\circ}\text{C}$); 2 - results of the processes radiation-stimulated outgassing for $E=30\text{keV}$ $I\sim 25\mu\text{A}$ ($T = 30 - 250^{\circ}\text{C}$); 3 - results of the processes radiation-stimulated outgassing for $E=30\text{keV}$ $I\sim 100\mu\text{A}$ ($T = 30 - 250^{\circ}\text{C}$).

As you can see the maximum in the results of the processes radiation-stimulated outgassing significantly less than in the results of the processes thermally stimulated outgassing.

It is shown that in the case of radiation-stimulated outgassing, peaks shifted significantly to the low-temperature region. This is due to non-equilibrium processes of diffusion and adsorption of hydrogen during radiation excitation of the hydrogen subsystem in the sample.

Simulation results of the diffusion of hydrogen in the metal:

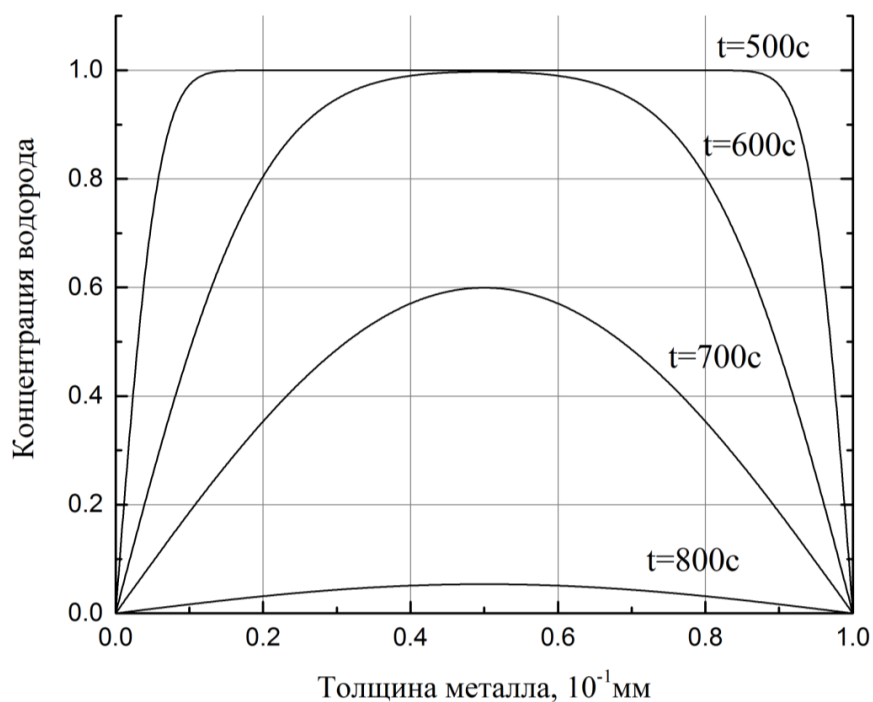


Fig. 6. The initial result of the simulation for the diffusion of hydrogen ($d = 0.1$ mm, $D_0 = 3.71 \cdot 10^{-3}$ cm²/s, $E_0 = 0.4$ eV, $t = 500, 600, 700, 800$ s).

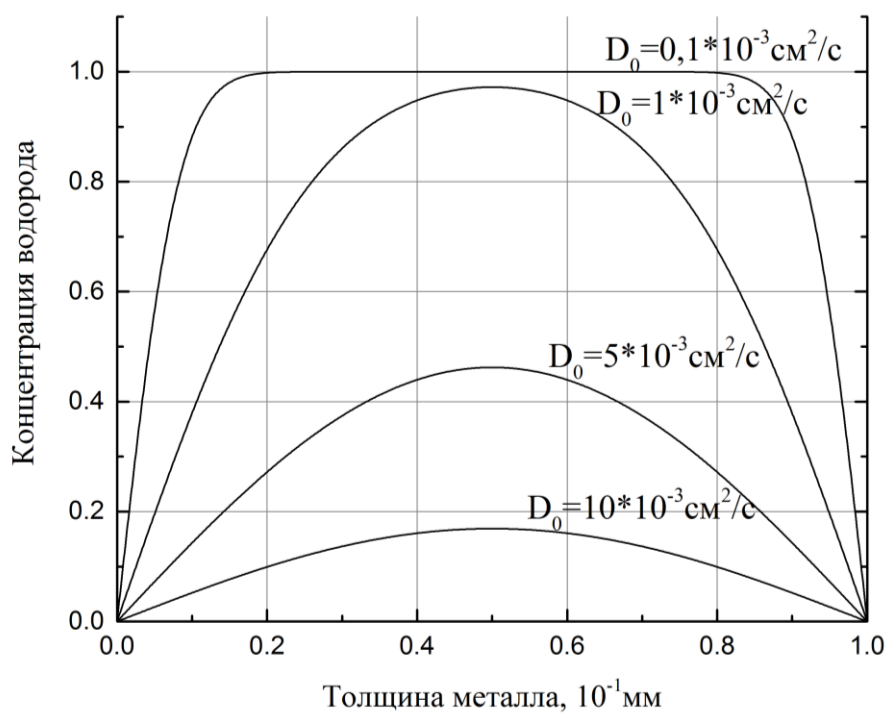


Fig. 7. The initial result of the simulation for the diffusion of hydrogen at different diffusion coefficients ($d = 0.1$ mm, $E_0 = 0.4$ eV, $t = 700$ s, $D_0 = 0.1, 1, 5, 10 \cdot 10^{-3}$ cm²/s).

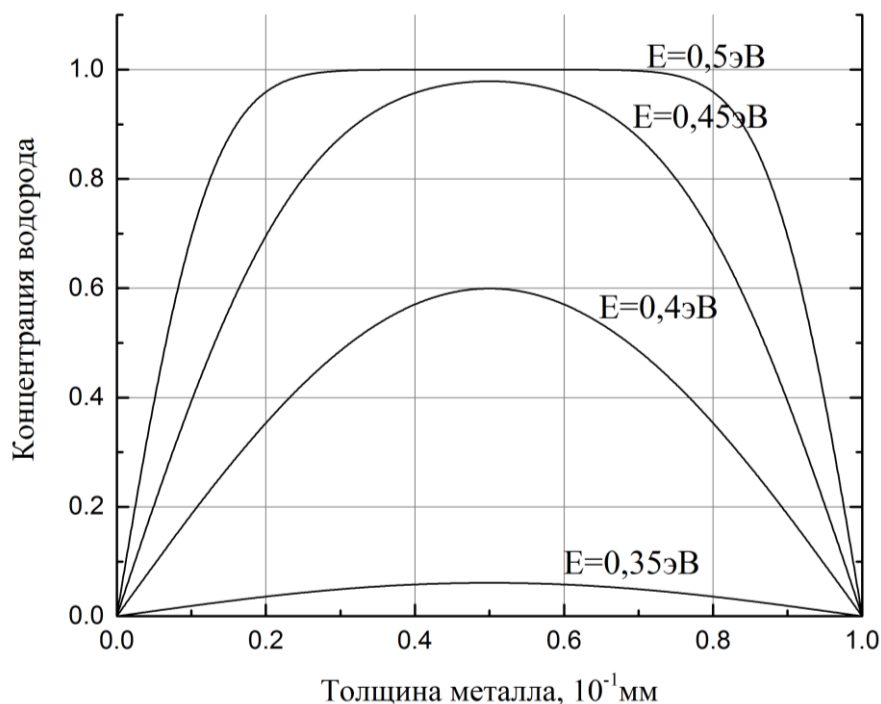


Fig. 8. The initial result of the simulation for the diffusion of hydrogen at different activation energies of diffusion ($d = 0.1$ mm, $D_0 = 3.71 \cdot 10^{-3}$ cm²/s, $t = 700$ s, $E_0 = 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$ eV).

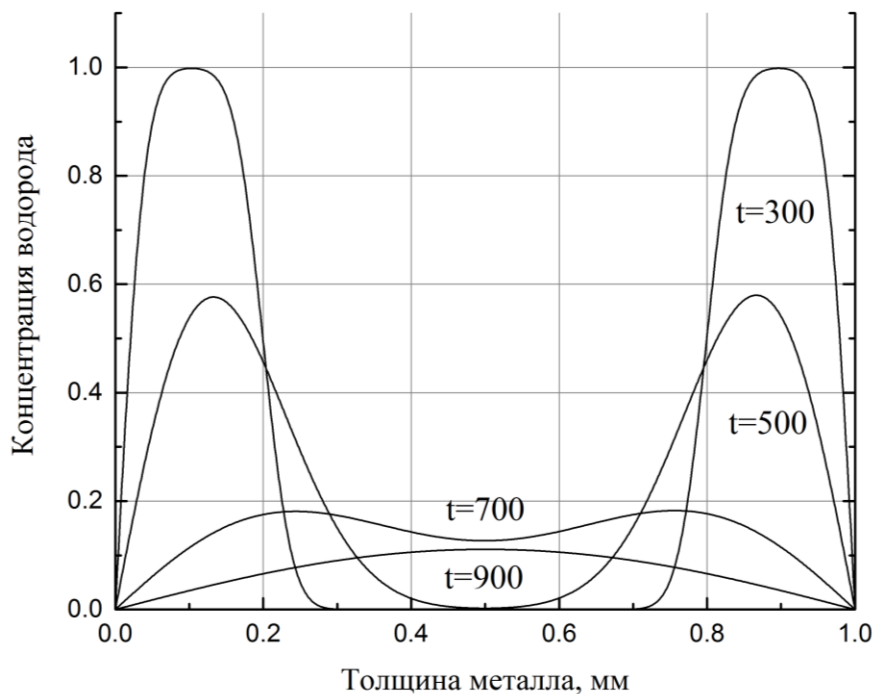


Fig. 9. The initial result of the simulation for the diffusion of hydrogen in thick material (1mm), saturated with hydrogen only at the surface in the layer 0.2 mm ($d=1$ mm, $t=300-900$ s, $E=0.45$ eV, $D_0=10^{-3}$ cm²/s).

It is seen that:

- 1) The hydrogen concentration in the metal decreases with increasing diffusion coefficient
- 2) The greater the diffusion activation energy, the greater the diffusion coefficient in the metal.

Thus, the larger the diffusion coefficient and less diffusion activation energy, the faster the diffusion of hydrogen in the material.

Results of changes in the thickness of the thermally stimulated outgassing in different metals:

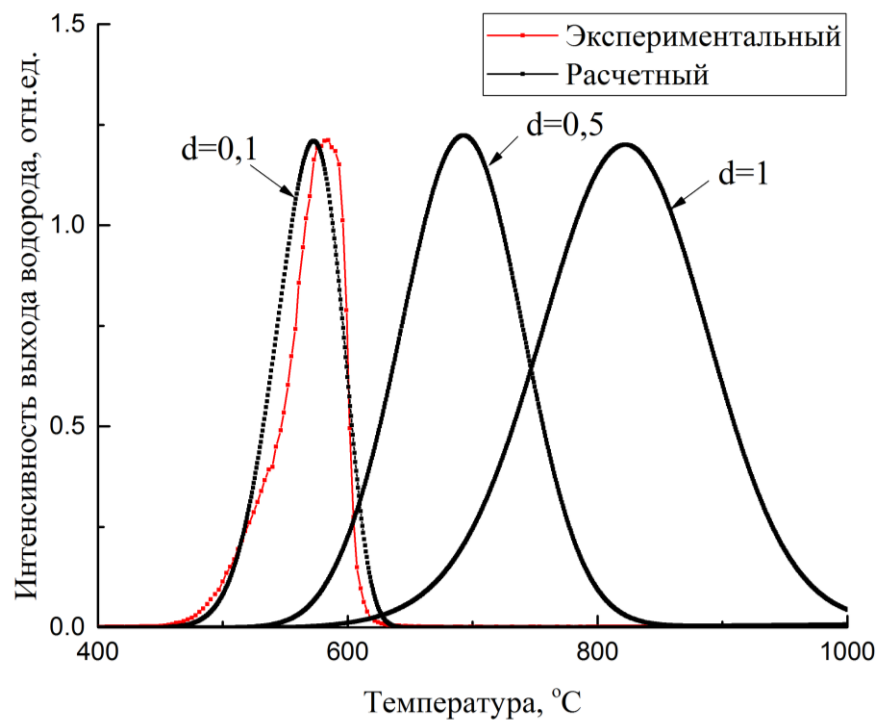


Fig. 10. Experimental ($d = 0.1$ mm) and calculated ($d = 0.1 - 1$ mm) results thermally outgassing in Zr: $E = 0.4$ eV, $D_0 = 3.71 \cdot 10^{-3}$ cm²/s.

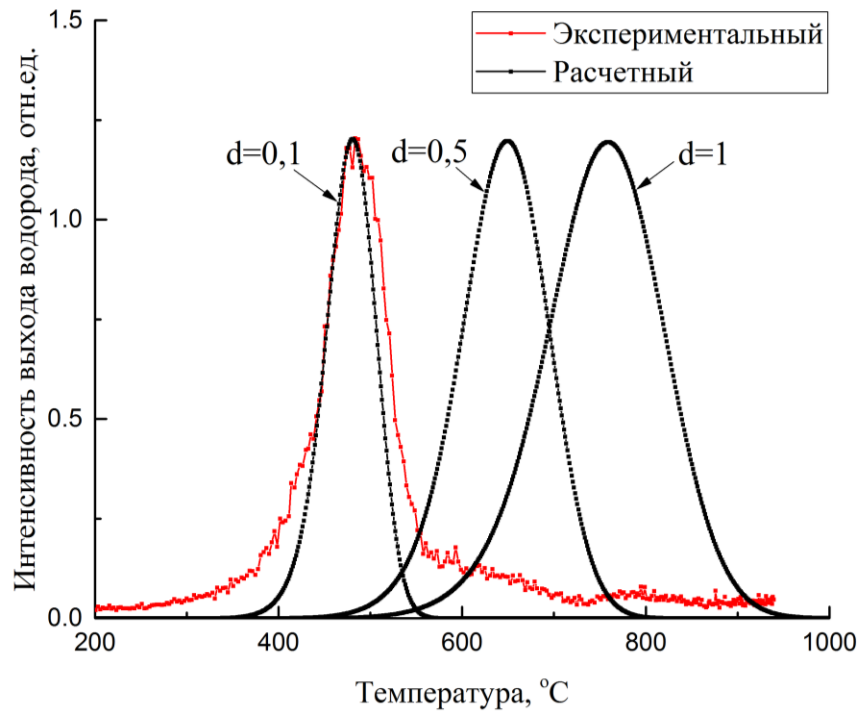


Fig. 11. Experimental ($d = 0.1$ mm) and calculated ($d = 0.1 - 1$ mm) results thermally outgassing in Ni: $E = 0.42$ eV, $D_0 = 6.9 \cdot 10^{-3}$ cm²/s.

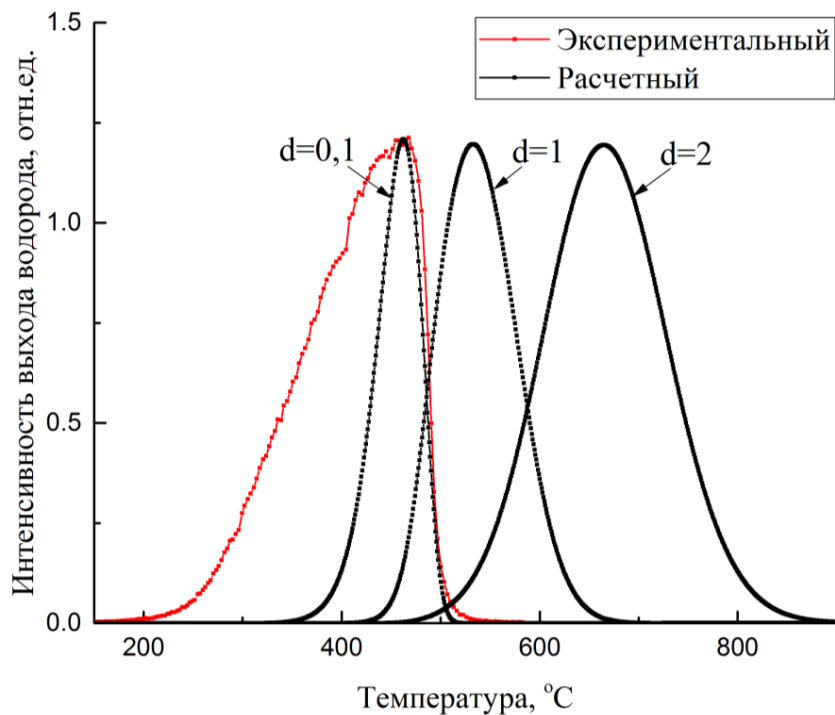


Fig. 12. Experimental ($d = 0.1$ mm) and calculated ($d = 0.1 - 2$ mm) results thermally outgassing in Pd: $E = 0.24$ eV, $D_0 = 2.9 \cdot 10^{-3}$ cm²/s.

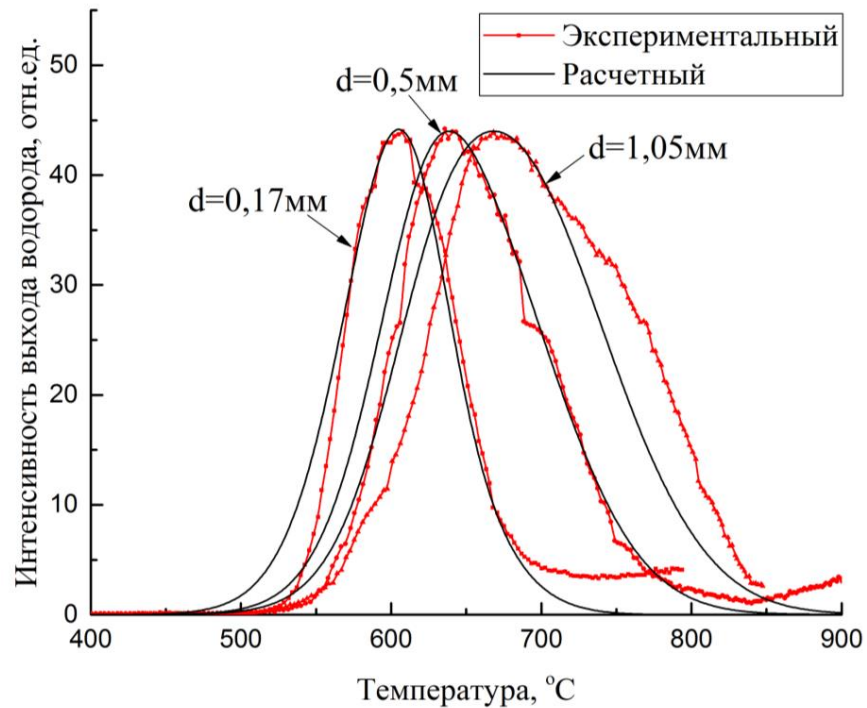


Fig. 13. Experimental ($d = 0.1$ mm) and calculated ($d = 0.1 - 1$ mm) results thermally outgassing in Ti: $E = 0.57$ eV, $D_0 = 10^{-2}$ cm²/s.

In Figure 10-13, the red line is the experimental relative amounts of hydrogen from the sample per unit time; black line - the calculated results. It can be seen that:

- (1) At different temperatures, the relative amounts of hydrogen release from the sample reaches a maximum in the different metals;
- (2) The calculated results are in good agreement with experimental data;
- (3) Peaks outgassing significantly shifted to lower temperatures with decreasing thickness of the metal.

Conclusion

The proposed model explains, at least, two well-established experimental facts:

1. nonlinear dependence of the hydrogen isotopes release on the current density of the electron beam;
2. dependence of the hydrogen yield on the irradiation time of the sample.

In this way, the rate of diffusion significantly exceeds the rate of thermal equilibrium diffusion in metals, can occur in the presence of long-lived time scale of single phonon and electron relaxation, vibrationally excited H-bonds. Excitation of the hydrogen-metals subsystem stimulates the diffusion process, not the energy of thermal fluctuations, and the excess energy of the non-equilibrium vibration in the hydrogen subsystem $\hbar\omega$, supported by irradiation. In this case, the effective coefficient and the rate of diffusion are $D^{ef}, v_D^{ef} \sim \exp(-E_a/\hbar\omega)$, where E_a - the activation energy of diffusion, which can significantly exceeds the equilibrium (D), $v_D \sim \exp(-E_a/kT)$. Non-linearity in the dependence of current density, on the release of hydrogen isotopes from metals, on the electron beam current is explained in the frame of the above model. The increase in the rate of hydrogen yield from the surface, and stimulate the desorption of hydrogen molecules from the surface under the effect of radiation.