

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

Школа _____ Инженерная Школа Ядерных технологий _____

Направление подготовки _____ Физика конденсированного состояния вещества _____

Отделение школы (НОЦ) _____ Отделение экспериментальной физики _____

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ВЫХОДА ВОДОРОДА ИЗ ПЛОСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ Pd, Ti, Zr

УДК 669.788.019.234:662.92.001.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б42	Юань Цзэюй		25.05.2018

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ ИЯТШ	Ерофеева Г.В.	Д.П.Н., К.Т.Н		25.05.2018

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ШИП ТПУ	Черепанова Н. В	к.ф.н		28.05.2018

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД ТПУ	Ларионова Е.В.	к.х.н		28.05.2018

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер А. М.	доктор технических наук		25.05.2018

Томск – 2018 г.

Запланированные результаты обучения по программе

Код результата	Результат обучения (выпускник способен)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P1	Использовать основные этапы и закономерности исторического развития общества, основы философских, экономических, правовых знаний для формирования мировоззренческой, гражданской позиций и использования в различных сферах жизнедеятельности	Требования ФГОС3+ (ОК-1, ОК-2, ОК-3, ОК-4)
P2	К самоорганизации и самообразованию, работать в коллективе, к коммуникации в устной и письменной формах, в том числе на иностранном языке, толерантно воспринимать социальные, этические и культурные различия, использовать методы и средства физической культуры, приёмы первой помощи и методы защиты в условиях ЧС.	Требования ФГОС3+ (ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-8, ОК-9)
<i>Общепрофессиональные компетенции</i>		
P3	Использовать в профессиональной деятельности базовые естественнонаучные знания, современные концепции и ограничения естественных наук, использовать фундаментальные знания разделов общей и теоретической физики, математики для создания моделей и решения типовых профессиональных задач, в том числе с использованием знаний профессионального иностранного языка.	Требования ФГОС3+ (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3, ОПК-7)
P4	Понимать сущность и значение информации, соблюдать основные требования информационной безопасности, использовать методы, способы, средства получения и хранения информации, решать стандартные задачи на основе информационной и библиографической культуры.	Требования ФГОС3+ (ОПК-4, ОПК-5, ОПК-6)
P5	Получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах, критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, нести ответственность за последствия своей инженерной деятельности.	Требования ФГОС3+ (ОПК-8, ОПК-9)
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	<u>Научно-исследовательская деятельность</u> Проводить научные теоретические и экспериментальные исследования в областях: материаловедения, атомной и ядерной физики, водородной энергетики, физики плазмы с помощью современной приборной базы с использованием специализированных знаний физики и освоенных профильных дисциплин.	Требования ФГОС3+ (ПК-1, ПК-2)
P7	<u>Научно-инновационная деятельность</u> Применять на практике профессиональные знания теории	Требования ФГОС3+

	и методов физических исследований, а также профессиональные знания и умения в результате освоения профильных дисциплин для проведения физических исследований в инновационных областях науки, используя современные методы обработки, анализа и синтеза информации.	(ПК-3, ПК-4, ПК-5)
P8	<u>Организационно-управленческая</u> Использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований, участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме, понимать и применять на практике методы управления в сфере природопользования	Требования ФГОСЗ+ (ПК-6, ПК-7, ПК-8)
P9	<u>Педагогически-просветительская</u> Проектировать, организовывать, анализировать педагогическую деятельность, владеть последовательностью изложения материала с использованием междисциплинарных связей физики с другими дисциплинами, участвовать в информационно-образовательных мероприятиях по пропаганде и распространению научных знаний	Требования ФГОСЗ+ (ПК-9)

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <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 разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1. Подготовка аналитического обзора по взаимодействию палладия, титана, циркония с водородом (литература 2014-18гг) . Знакомство с современной научной литературой о позитивной и негативной роли водорода в металлах. Изучение взаимодействию палладия, титана, циркония с водородом методами туннельной микроскопии и обратного эффекта Мессбауэра 2. Анализ экспериментальных результатов насыщения Pd, Ti, Zr водородом и дейтерием электролитическим методом и методом Сивертса. 3. Моделирование процессов термостимулированного и радиационностимулированного выхода водорода из плоских металлических образцов Pd, Ti, Zr различной толщины с учетом разложения гидрида металла при различных начальных распределениях водорода в образцах. 4. Выбор критериев для использования моделей расчета для пластин Pd, Ti, Zr конечной толщины и полубесконечных образцов. 5. Численное моделирование и аппроксимация экспериментальных результатов термостимулированного и радиационностимулированного выхода водорода из титана и циркония после насыщения их водородом методом Сивертса и электролитическим методом с учетом разложения гидрида титана .
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	схема установки РСГВ

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Черепанова Н. В
Социальная ответственность	Ларионова Е.В.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
modeling of thermally stimulated and radiation-stimulated hydrogen production from flat metallic samples Pd, Ti, Zr	
Financial Management, Resource Efficiency and Resource Saving	
Social responsibility	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	25.05.2018
--	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ ИЯТШ	Ерофеева Г.В.	Д.П.Н., К.Т.Н		28.06.2017

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б42	Юань Цзэюй		28.06.2017

Реферат

Выпускная квалификационная работа 59с., 12 рис., 3 табл., 41 источника.

Ключевые слова: Hydrogen, Metals, Condensed matter, Equilibrium release, Non-equilibrium release, Plasma.

Объектом исследования являются насыщенные водородом плоские металлические образцы Pd, Zr, Ti 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 Pd, Zr, Ti 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.

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

3. 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.

4. 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.

Оглавление

Введение.....	10
1 Система металл-водород	12
1.2 Закономерности диффузии водорода в титане, цирконии и палладии. Десорбция водорода.....	15
1.2.1 Абсорбция водорода в металле	15
1.2.2 Диффузия водорода в металле	18
1.2.3 Десорбция водорода с поверхности металлов	20
1.2.3Влияние температуры на десорбцию водорода	25
1.3 Обратный эффект Мессбауэра(ОЭМ)	27
2. Методы исследования и эксперименты	29
2.1 Методы насыщения водорода	29
2.1.1 Насыщение водородом из газовой фазы при нагревании	29
2.1.2 Электролитическое насыщение водородом.....	30
2.1.3 Анализ экспериментальных результатов насыщения металлов водородом и дейтерием электролитическим методом, и методом Сивертса	31
2.2 Термостимулированное и радиационно-стимулированное газовыделения	31
2.2.1Установка для изучения термо- и радиационно-стимулированного газовыделения.....	32
3. Методы численного решения уравнений диффузии.....	35
3.1 Моделирование процессов термогазовыделения.....	35
3.2 Конечно-разностный метод.....	40
3.3 Влияние толщины и скорости нагрева на газовыделение.....	46
3.4 Результаты численного решения уравнения.....	48
Заключение.....	51
Список использованных источников.....	53
4. Социальная ответственность	58
4.1 Производственная безопасность.....	58
4.1.1 Электромагнитное излучение	58
4.1.2 Электробезопасность	60
4.1.3 Пожар взрывоопасность	62
4.2 Экологическая безопасность.....	64
4.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	64
4.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	66
Выводы	67
5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	69
5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	69
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	69
5.1.2SWOT-анализ	69
5.2Планирование научно-исследовательских работ	72

5.2.1 Структура работ в рамках научного исследования	72
5.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)\	75
5.3.1 Расчет материальных затрат НТИ	76
5.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	77
5.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы	78
5.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	79
5.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	80
5.3.6 Накладные расходы	80
5.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	81
Вывод	82

Введение

Объекты исследования представляют собой насыщенные водородом плоские металлические образцы Pd, Zr, Ti различной толщины в условиях их термического нагрева по линейному закону радиационного нагрева пучком электронов.

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.

Титан и его сплавы являются технически совершенными и экономически эффективными материалами для широкого спектра аэрокосмических, промышленных, морских и коммерческих применений из-за их отличной удельной прочности, жёсткости и коррозионной стойкости при повышенных температурах. Однако взаимодействие между титановыми сплавами и водородом может вызвать серьёзные проблемы, которые возникают, когда эти сплавы контактируют с водородосодержащими средами. Эффекты водорода в титане можно разделить на две основные категории: влияние внутреннего водорода, уже присутствующего в материале в виде гидрида или в твёрдом растворе, и влияние внешнего водорода, создаваемого главным образом средой и ее взаимодействием с титановым сплавом [1].

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 выхода водорода [2].

Цель работы – Экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов Pd, Zr, Ti различной толщины при термическом и радиационном нагреве. Сопоставление результатов

численного и аналитического моделирования с экспериментом и выбор оптимальных условий и методик проведения экспериментов. Активация водорода в Pd примерно равна 0,23ЭВ, а Ti 0,56ЭВ, Zr 0,4ЭВ

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.

Для решения достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

6. Анализ экспериментальных результатов насыщения металлов водородом и дейтерием электролитическим методом, и методом Сивертса.
7. Исследование стимуляции выхода водорода из металла
8. Моделирование процессов термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода из плоских металлических образцов конечной толщины с учётом разложения гидрида металла при различных начальных распределениях водорода в образцах.
9. Численное моделирования и аппроксимация экспериментальных результатов термостимулированного и радиационностимулированного выхода водорода из титана и циркония после насыщения их водородом методом Сивертса и электролитическим методом

1 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.

Таблица 1 – теоритическая максимальная концентрация водорода в Pd, Zr, Ti

металл	Максимальная концентрация, масс%
Pd	0.93
Zr	2.15
Ti	4,46

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[3]. Это связывается с подвижностью и транспортом водорода дислокациями. Признаки переноса водорода двойниками 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.

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.

Плодотворный метод измерения характеристик водорода в металлах – метод внутреннего трения [5]. 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 Ti энергия связей O-H, H-H равна 0,12 и 0,04 эВ, соответственно.

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

Эти результаты расчётов 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 - О, N, С система металл-Н 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 Н в Nb). При более высоких температурах наблюдается либо некогерентное туннелирование, либо термически активированный перескок. Возможна смена механизмов диффузии с ростом концентрации введённых атомов водорода.

Столь важные и интересные особенности поведения внутренней водородной атмосферы в Pd, Zr, Ti ещё 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 ещё 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 твёрдом 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.

1.2 Закономерности диффузии водорода в титане, цирконии и палладии.

Десорбция водорода

1.2.1 Абсорбция водорода в металле

Под абсорбцией (растворением, поглощением, окклюзией) водорода металлом обычно подразумевается переход водорода H_2 в металл. Под термином абсорбированный водород понимается весь поглощённый водород, находящийся как в твёрдом растворе, так и в гидридах. Растворимость – предельное содержание водорода в твёрдом растворе. Водородная ёмкость – предельное количество водорода, которое способен поглотить рассматриваемый металл в анализаторе водорода RHEN602.

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 объёму (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.

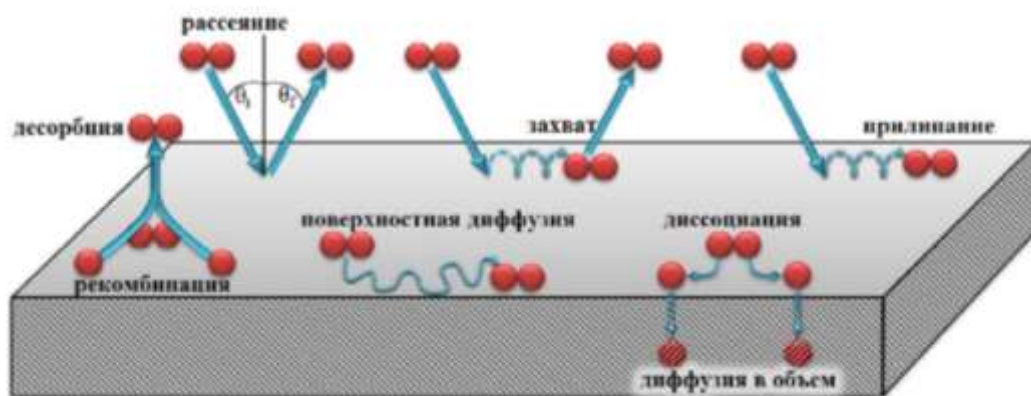


Рисунок 1 – Реакции на поверхности[4].

Реакция адсорбции:



Следует отметить, что не существует особых сил, вызывающих адсорбцию [4]. 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) [3]. 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) [3]. Поскольку взаимодействие слабое, значительная физическая адсорбция имеет место только при низких температурах (<273 К) [5], [6].

Следующая ступень в реакции взаимодействия металл-водород (М-Н) – молекула водорода диссоциирует, и атомарный водород преодолевает энергетический барьер между физическим и химическим адсорбированным состоянием. Этот процесс называется хемосорбцией, его энергия обычно отрицательная, её значение от -0,21 до -4,153ЭВ/атом Н. Для многих металлов и

углерода энергия хемосорбции близка к $-0,52 \text{ эВ/атом Н}$ [4].

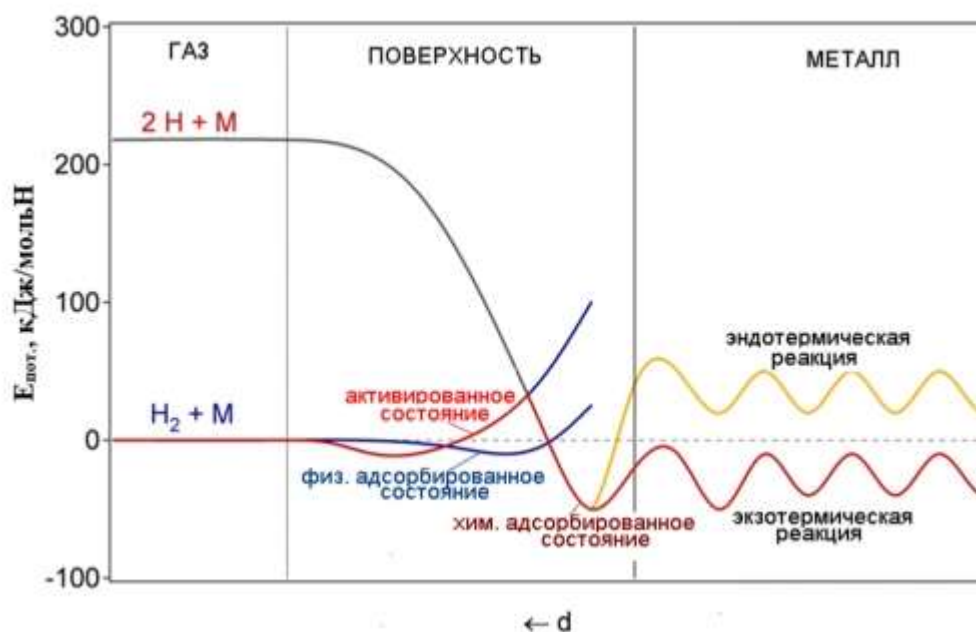


Рисунок 2 – Схематическое представление реакций и потенциальной энергии молекулярного водорода, а также реакций и потенциальной энергии атомарного водорода с атомами металла. При физической адсорбции взаимодействие обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. До диффузии в объем Н_2 диссоциирует с образованием адсорбированного состояния атома Н [4,7]

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 [7].

Цирконий относится к металлам с очень активной химической адсорбцией [8, 9]. Naito [9] по кинетическим параметрам адсорбции водорода определил, что энергия адсорбции водорода на поликристаллическом $\alpha\text{-Zr}$ равна $-2,84 \text{ эВ}$; сила связи атомов подповерхностного слоя с их окружением лишь слегка отличается от силы связи поверхностных атомов (различие в энергии связи составляет всего $0,06 \text{ эВ}$). Энергия активации для адсорбции атомов водорода равна $0,02 \text{ эВ}$, и энергия активации диффузии атомов водорода в объем равна $0,475 \text{ эВ}$. Согласно полученным результатам, водород легко

проникает в цирконий, и процесс абсорбции водорода цирконием контролируется объемной диффузией атомов водорода. По теоретическим оценкам, проведенным в работе [10], энтальпия хемосорбции водорода на цирконии, как в тетраэдрических, так и в октаэдрических пустотах для двух поверхностных слоев равна $-3,00$ эВ

1.2.2 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 ($0,2$ эВ) и, во-вторых, квантовый характер диффузии, проявляющийся в широком интервале температур вплоть до комнатной (Pd) [11]. Так, при комнатных 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 решётки (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) ($\text{Ti} \approx 600^\circ\text{C}$, $\text{Zr} \approx 750^\circ\text{C}$).

Согласно установившемуся мнению, диффузия водорода в металлах происходит в атомном состоянии [12]. А водородный атом зарядового состояния существует в виде гидрида. Это значит что водороды зарядового состояния трудно перемещаются.

При перескоке атомов через барьер температурная зависимость коэффициента диффузии атомов (молекул) газа описывается уравнением Аррениуса [13]:

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

где D_0 –предэкспоненциальный множитель в коэффициенте диффузии атомов (молекул) газа в рассматриваемом материале (при $T=273\text{K}$ коэффициент диффузии атомов в воздухе), E – энергия активации, k – постоянная Больцмана, ($k = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$).

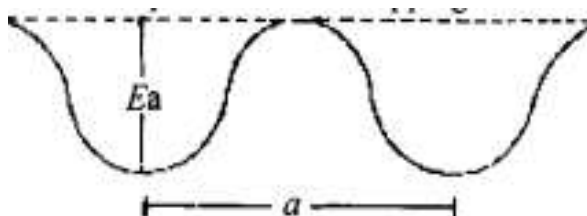


Рисунок 3 – Энергия активации диффузии

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

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

где D_1 и D_2 —коэффициент диффузии первого и второго газов соответственно, M_1 и M_2 — их молярные массы. Это значит водород, дейтерий и тритий в идентичном металле имеют разные коэффициенты диффузии.

Диффузионная подвижность атомов легирующих элементов повышается с уменьшением их радиуса [14].

1.2.3 Десорбция водорода с поверхности металлов

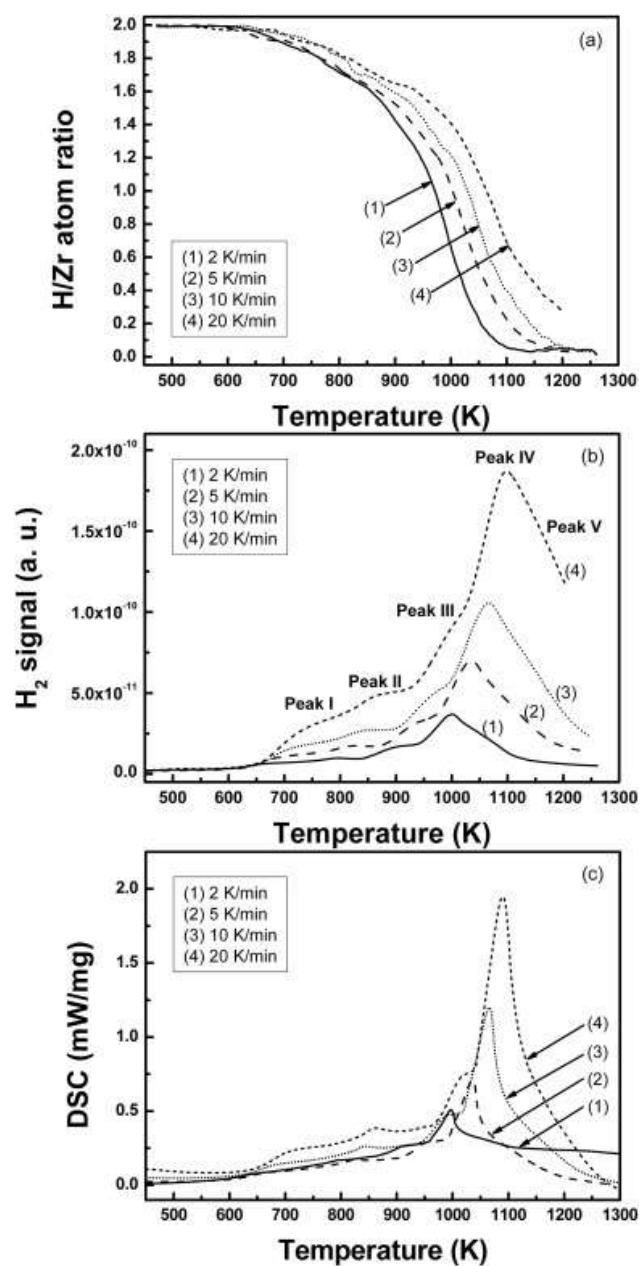


Рисунок 4 – TG (a), TDS (b) и DSC (c) спектров полученных порошков ZrH_2 при разных скоростях нагрева[15].

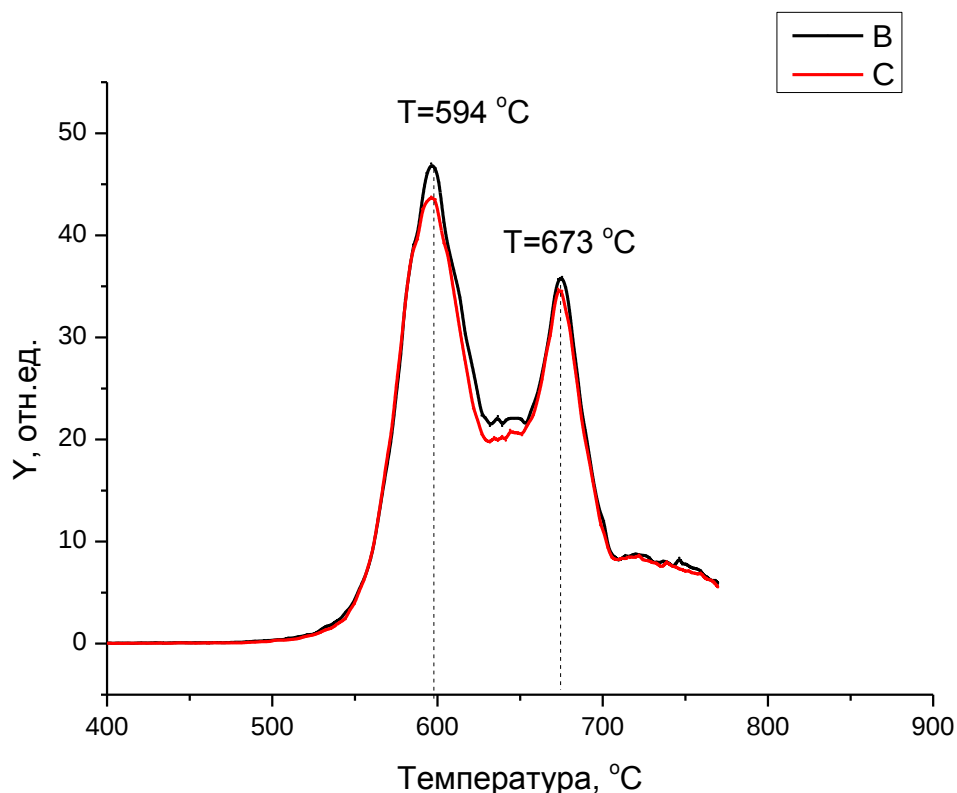
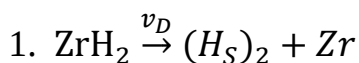
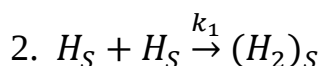


Рисунок 5 –ТСГВ_Ti_Вт1-0 _P=2атм_t=20мин_T=600C_d=0.2mm_C=0,42масс%

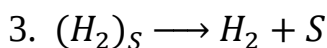
Видно, что результаты имеют разную форму. В эксперименте рисунки 3 использовали порошок ZrH_2 . Это порошок имеет высокую удельную поверхностную площадь. Это значит место на поверхности не ограничивает скорость реакции диффузионной рекомбинации атомов Н. Так что скорость реакции диффузионной рекомбинации атомов Н увеличивается. И тогда можно лучше и существенно исследовать процесс десорбции водорода.



Диффузионный выход атома Н на поверхность из невозбуждённой связи со скоростью v_D . И В этом процессе состоит из многораз-фазового превращения;



Рекомбинация атомов на поверхности;



Десорбция молекул.

Термическая десорбционная спектроскопия (TDS), метод, первоначально разработанный для изучения кинетики взаимодействия поверхности газа с твердым телом, обычно используется для определения этапов регулирования скорости эволюции H_2 и получения кинетических параметров для многих гидридов металлов [16]. В большинстве случаев информацию, полученную из спектров TDS гидридов металлов, трудно интерпретировать, поскольку она должна учитывать несколько процессов, например, поверхностных процессов, объёмных процессов и различных термодинамических фаз [17].

Можно видеть, что заметное выделение H_2 , сопровождающееся потерей массы, начинается примерно при 650 K независимо от скорости нагрева.

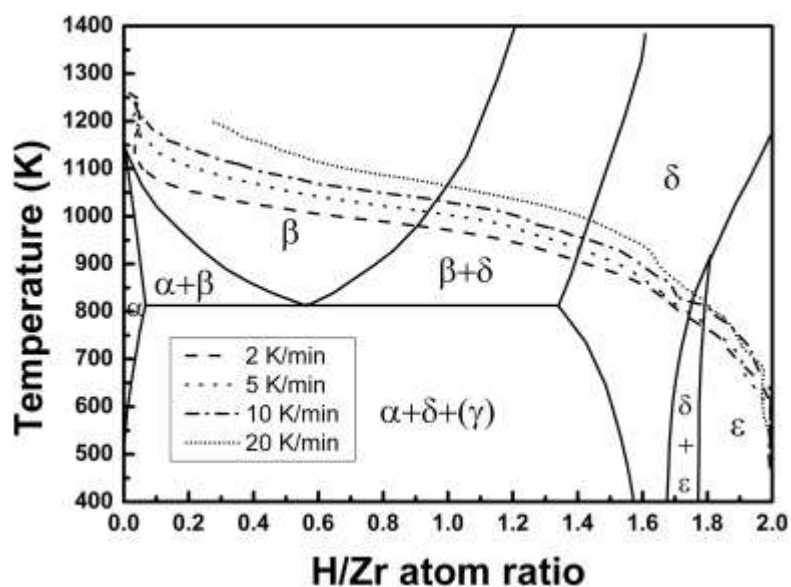


Рисунок 6 – Zr-H фазовая диаграмма [18] в сочетании с изменяющимися тенденциями температуры / содержания водорода при разных скоростях нагрева.

На рисунке 6 показана фазовая диаграмма системы Zr-H [18] в сочетании с меняющимися тенденциями температуры / содержания водорода при разных скоростях нагрева, которые были получены на кривых TG на рисунке 4 (а). Начальная позиция, ZrH_2 , расположена в нижнем правом углу. Разложения идут справа налево, как показано кривыми TG. Как показывают траектории, в разложении участвуют несколько фаз или двухфазные сосуществования в системе Zr-H. Точки, в которых траектории пересекаются с фазовыми границами, представляют собой положения, в которых происходят фазовые

превращения. Можно видеть, что последовательность фазового превращения для разложения ZrH_2 со скоростью нагрева от 2 до 20 К / мин может быть схематизирована как: $\epsilon \rightarrow \delta + \epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \beta + \delta \rightarrow \beta$.

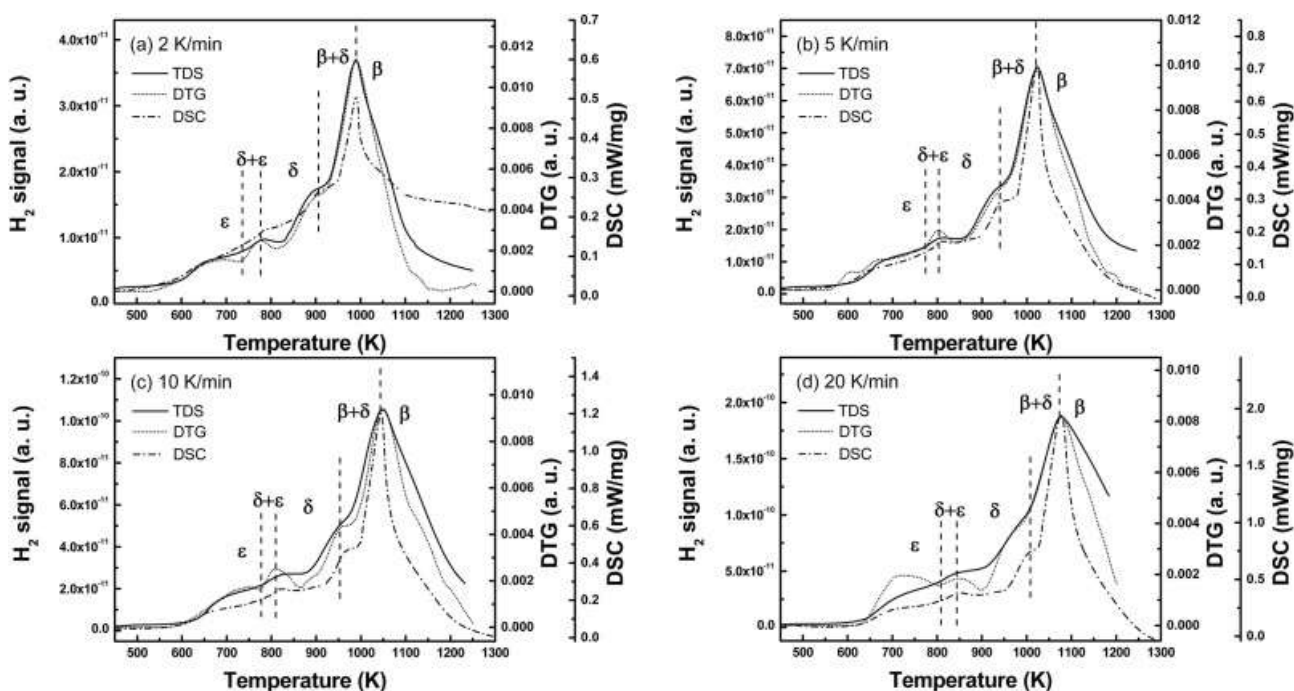


Рисунок 7 – Спектры TDS, кривые DSC и DTG полученных порошков ZrH_2 при разных скоростях нагрева. [19]

Многопиковая структура может быть объяснена рассмотрением различных траекторий десорбции, как показано на рисунке 7. В соответствии с этим первый пик (пик I) может быть связан с десорбцией водорода от ϵ -фазы, а пик II связан с исчезающей фазы ϵ , а именно $\delta + \epsilon \rightarrow \delta$. Пик III и пик IV связаны с десорбцией водорода от δ -фазы и $\beta + \delta \rightarrow \beta$, соответственно, тогда как пик V соответствует десорбции водорода из β -фазы.

Атомы водорода в ϵ -фазе в основном расположены в тетраэдрических интерстициальных сайтах, но они также могут занимать октаэдрические междоузельные участки [20]. Сделан вывод, что тепловые возбуждения могут привести к переходу атомов водорода из тетраэдрических положений равновесия в октаэдрические положения [21].

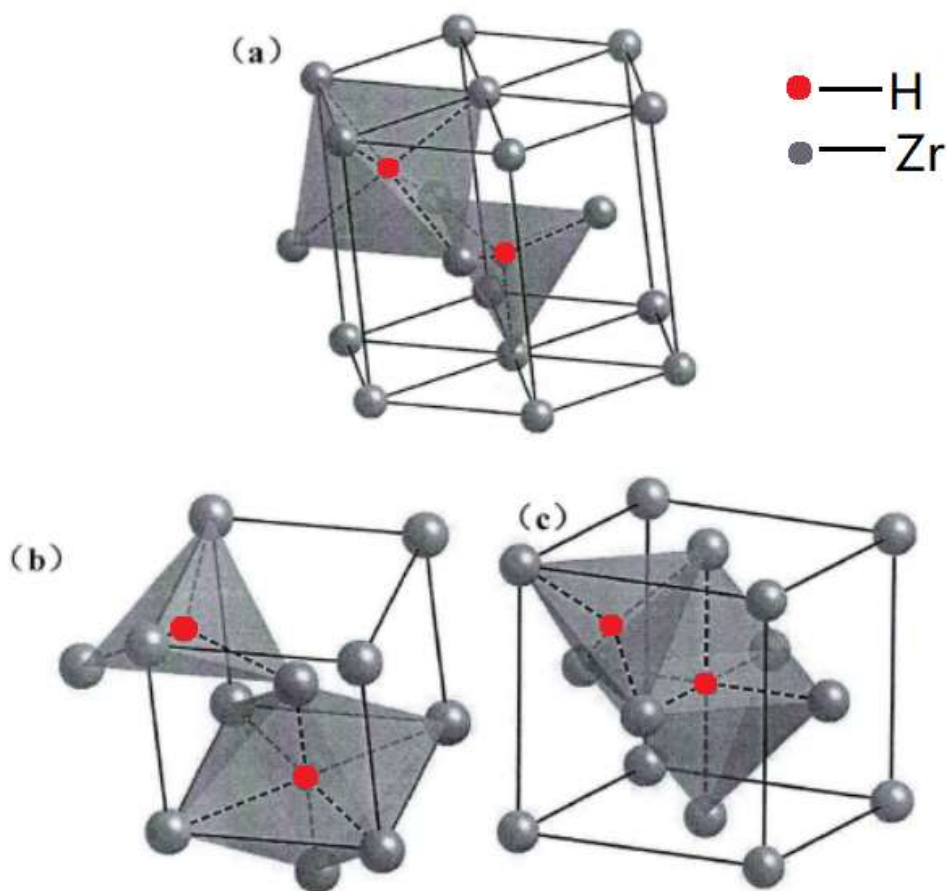


Рисунок 8 – распределение водорода в ГПУ(а), ОЦК(б) и ГЦК(с)

Когда температура возрастает, некоторые атомы водорода могут получить достаточную энергию для заполнения также энергетически менее благоприятных участков, так что небольшая часть атомов водорода может занимать октаэдрические участки. Ожидается, что атомы водорода, которые занимают октаэдрические участки, будут значительно увеличивать диффузию, поскольку они могут свободно диффундировать внутри подрешёток их других участков, практически без влияния блокирующих эффектов [22]. Скорость десорбции водорода будет уменьшаться, когда произойдёт переход от тетраэдрического к октаэдрическому, что приведёт к образованию первого пика (пик I). А именно, первый пик (пик I) может быть связан с переносом атомов водорода от тетраэдрических до октаэдрических узлов решётки, сопровождающихся определённым количеством выделения водорода.

Непрерывное выделение водорода приведёт к образованию ГЦК δ -фазы, в которой атомы водорода случайным образом занимают тетраэдрические

положения [20]. Второй пик (пик II) связан с исчезновением ϵ -фазы, а именно с шагом $\delta + \epsilon \rightarrow \delta$, что соответствует удалению оставшегося водорода из октаэдрических участков. Это означает, что ускоренная эволюция водорода происходит на границе $(\delta + \epsilon) / \delta$. После пика II измеряется падение, тогда как для продолжения нагрева наблюдается увеличение до плеча (пик III). Капля может быть связана с исчезновением октаэдрических участков, которые заняты атомами водорода, что приведёт к перераспределению атомов водорода на тетраэдрических участках. Плечо (пик III) указывает, что температура достаточно высока, чтобы обеспечить непрерывную эволюцию газа в области δ -фазы.

Когда концентрация водорода непрерывно снижается, δ -фаза перестает быть стабильной и произойдет фазовый переход $\delta \rightarrow \beta$. В -фаза является стабильной формой чистого циркония при высокой температуре с ОЦК-структурой. Положение водорода в β -фазе, по-видимому, является неопределенным, с некоторыми признаками того, что атомы водорода могут быть расположены на октаэдрических, а не на тетраэдрических сайтах [20]. Ускоренная десорбция водорода происходит на границе $(\beta + \delta) / \beta$, что приводит к образованию пика IV. Высокотемпературное плечо (пик V) расположено в области β -фазы, что означает, что оно связано с высвобождением водорода из этой фазы.

1.2.3 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})) [26].

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

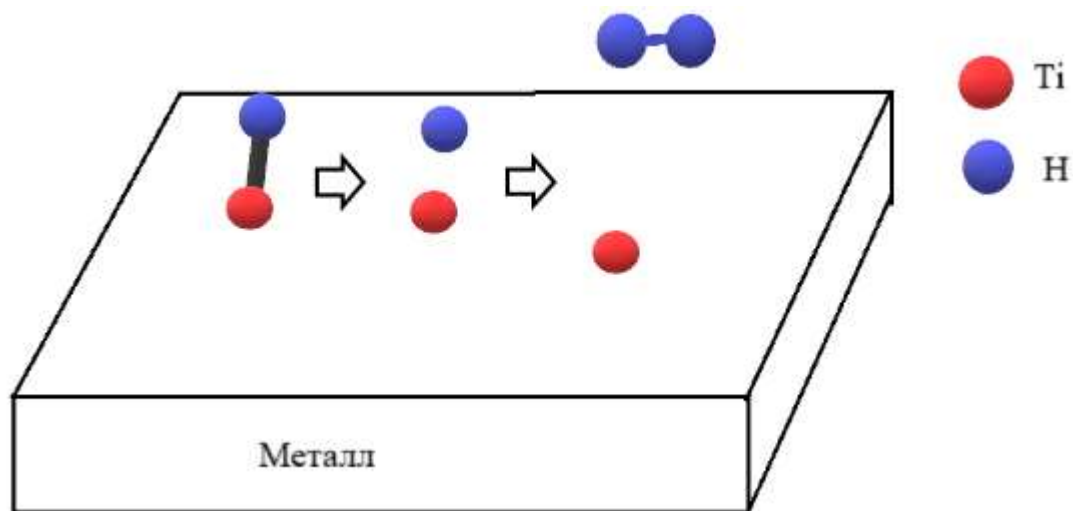


Рисунок 9 – процесс десорбции

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

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 [26].

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 ($\sim 10^{13} \text{с}^{-1}$), 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.

Таблица.2 . Pd энергия десорбции при разных скоростях нагрева [27]

Образец	β (ТСГВ), К/с	$T_{\max}$ (ТСГВ), К	E_d (ТСГВ), эВ	β (РСГВ), К/с	$T_{\max}$ (РСГВ), К	E_d (РСГВ), эВ
Pd	1	753	2,3	10	363	1,1

1.3 Обратный эффект Мессбауэра(ОЭМ)

ОЭМ по существу является неравновесным явлением, происходящим в кристаллах и может быть обнаружен с помощью некоторого аномального поведения[31]. Наблюдалось усиленное выделение Н-изотопов при облучении ионами, электронами [28, 29] и электромагнитными квантами (γ -лучи) [30], с некоторым неожиданным поведением, например, Н, выходят с противоположной облучённой поверхности[28]. Удивительно высокая диффузия наблюдалась даже для атомов водорода, поглощаемых объёмом Pd в низкотемпературной сканирующей микроскопии (STM)[32].

Эффект Мессбауэра (МЭ) [33-35] связан с испусканием γ -лучей возбужденным ядром в кристаллическом материале. Когда ядро испускает γ -квант, оно должно сместиться, чтобы сохранить полный импульс системы, поскольку γ -квант обладает импульсом, заданным $\hbar k$, где k – волновой вектор фотона со значением k . Потеря или усиление импульса отдачи обычно приводит к увеличению ширины линии естественного γ -луча, что проявляется в

относительно большой полосе. Тем не менее, в кристаллических твёрдых телах в центре полосы появляется узкая линия, ширина которой близка к ширине линии естественного γ -луча. Этот эффект был объяснен Мессбауэром [33], если предположить, что с данной вероятностью излучение фотонов.

Однако из-за сохранения импульса фотонное излучение не может быть точно безоткатным, но, согласно теории взаимодействия кристалл-фотон, сохранение импульса управляется следующим уравнением[33]:

$$\hbar k = \hbar k' + \hbar G \quad (1)$$

где k и k' - волновые векторы падающего и рассеянного фотонов соответственно, а G - вектор обратной решётки, a, b, c - параметры решётки.

$$G = \frac{2\pi}{V} [h(b * c) + k(c * a) + j(a * b)] \quad (2)$$

Вероятность того, что МЕ происходит, может быть оценена:

$$P = \exp\left(-\frac{k^2 \langle u^2 \rangle_T}{3}\right) = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle_T) = \exp(-G^2 \langle x^2 \rangle_T) \quad (3)$$

где k - значение волнового вектора испускаемого фотона, $\langle u^2 \rangle_T$ - (изотропное) колебательное среднеквадратическое смещение (MSD) атомов кристалла при температуре T , а $\langle x^2 \rangle_T$ - усреднённая MSD вдоль заданного направление.

На основе эквивалентности волновых частиц можно предположить, что (с заданной вероятностью) частица, которая «сталкивается» с кристаллом и, следовательно, ударяет по ее поверхности или если она поглощается ее массой, не находится в термическом равновесие с кристаллом, рассеивается всем кристаллом с импульсом, заданным уравнением (1). Это явление будет называться «обратным эффектом Мёссбауэра» (ОЭМ)[31].

Теория ОЭМ утверждает, что частица в неравновесном состоянии относительно кристалла рассеивается всем кристаллом с импульсом, пропорциональным вектору, представляющему точку обратной решётки. Ожидается, что рассеяние и импульс, переносимые к частице, будут происходить с чётко определённую вероятность и предсказуемое распределение.

2. Методы исследования и эксперименты

2.1 Методы насыщения водорода

2.1.1 Насыщение водородом из газовой фазы при нагревании

Метод Сиверса – основан на непосредственном определении объема газа, поглощенного металлом при известных условиях[37]. 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 поглощённого газа.

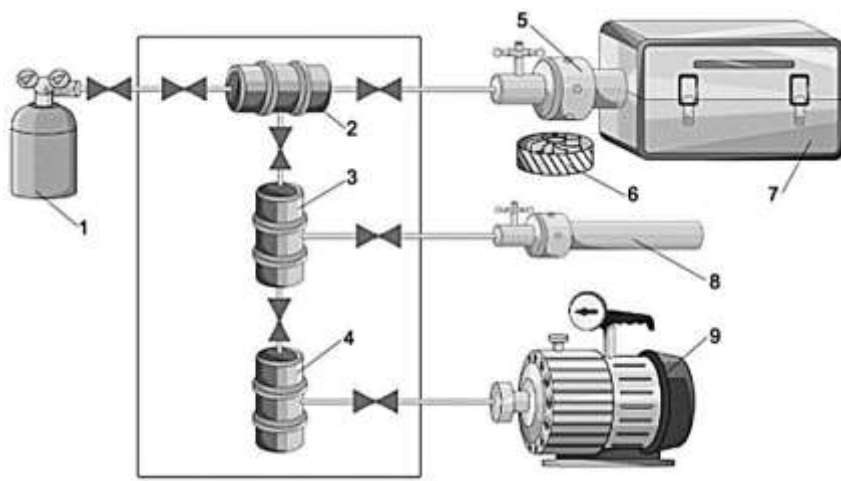


Рисунок 10 – Схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller»:

1 – генератор водорода; 2, 3, 4 – каналы подачи/откачки водорода; 5 – большая камера (175 см³); 6 – вентилятор; 7 – печь; 8 – малая камера (2 см³); 9 – вакуумный насос[37].

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 квадрупольного масс-спектрометра и результаты по термо-стимулированной десорбции газов.

2.1.2 Электролитическое насыщение водородом

Электролитическое гидрирование аналогично высокотемпературному гидрированию. Выбирая концентрацию электролита и плотность тока, можно достичь концентрации ионов водорода на катоде, что в отношении эффекта гидрирования эквивалентно давлению в тысячах атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при нормальное давление. Кроме того, электрическое поле способствует более интенсивному введению водорода в металлическую решетку.

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.
- Ток наводороживания

Плотность тока при наводороживании определяет интенсивность миграции ионов водорода к катоду. Электролитической насыщение проводилось в растворе H₂SO₄ в течение 2 часов при плотности тока 0,5 А/см² при комнатной

температуре на циркония.

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 Анализ экспериментальных результатов насыщения металлов водородом и дейтерием электролитическим методом, и методом Сивертса

Для анализа экспериментальных результатов насыщения металлов водородом и дейтерием электролитическим методом, и методом Сивертса, выполняли эксперименты по применению водорода из образца при линейной нагреве. Мы заметили, что в графиках есть 1 или 2 пика. Образец, насыщающийся водородом электролитическим методом возникает 1 пик, а образец, насыщающийся водородом методом Сивертса возникает 2 пика. Это значит, что образец, насыщающийся водородом методом Сивертса, содержит больше водорода. В образце существует гидрид. Когда температура достигает некоторого значения, гидрид будет распадаться (когда температура превышает 600°C , TiH_2 начинает распадаться).

2.2 Термостимулированное 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 атомов и десорбции молекул 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 решётки 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 [37].

2.2.1 Установка для изучения термо- и радиационно-стимулированного газовыделения

Установка (рис. 7) 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 [27]. 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 (370 Stabil-Ion® Bayard-Alpert Vacuum Gauges) фирмы granville-philips.

В установке, в зависимости от поставленной задачи может использоваться один из двух масс-спектрометров: либо монопольный (мх-7304), либо квадрупольный масс-спектрометров – анализатор остаточной атмосферы (Residual Gas Analyser) серии microvision-plus. Этот прибор, обладает минимальным температурным дрейфом и быстрым выходом на режим, обеспечивает высокоскоростное сканирование в широком диапазоне 1~100 а.е.м.

И мгновенным определением отклонения парциального давления газа.

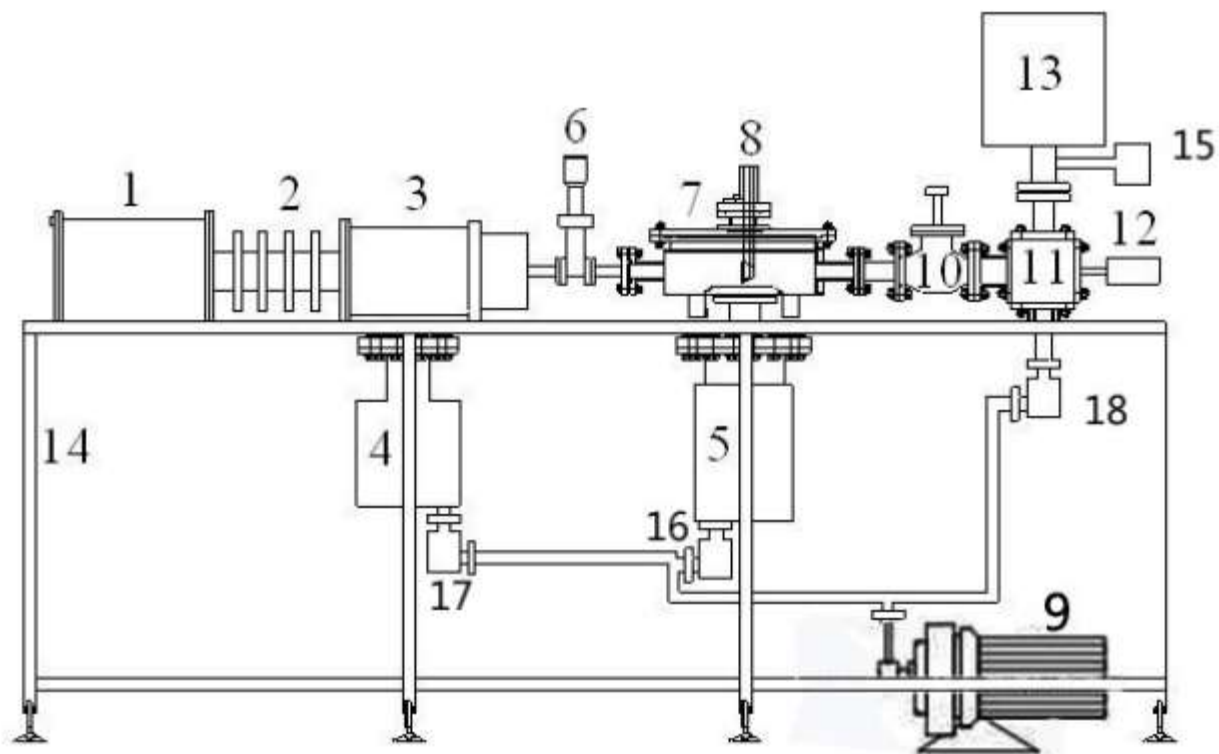


Рисунок 11 – Схема (внешний вид) вакуумной части установки для исследования термо-и радиационно- стимулированного газовыделения: 1 – блок питания электронной пушки; 2 – изолятор электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 –турбомолекулярный насос (Shimadzu TMP-303M); 5 – гибридный 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[37].

В камере 7 рис. 11 на отдельных фланцах могут размещаться (по очереди, в зависимости от задачи) либо охлаждаемый до азотных температур держатель образца (8 на рис. 11 и 7 на рис. 12), либо ячейка для изучения проницаемости водорода через металлические мембраны.

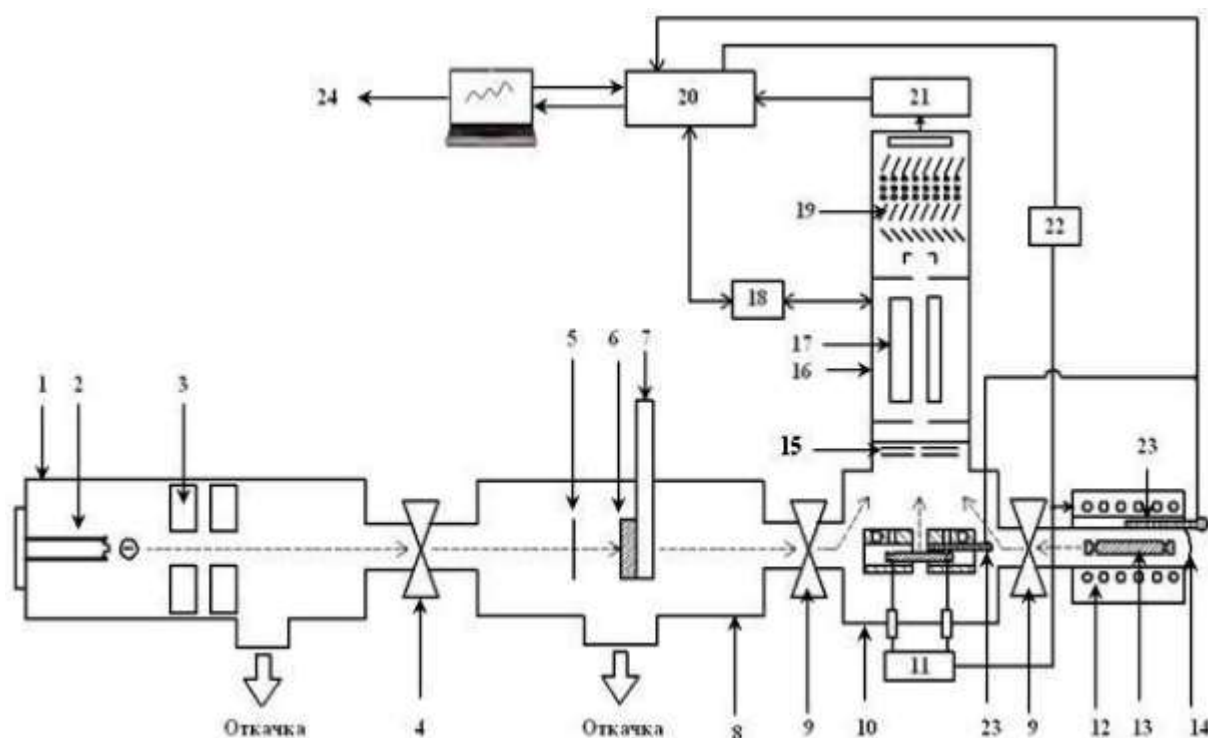


Рисунок 12 – Функциональная схема установки для исследования термо- и радиационно- стимулированного газовыделения: 1 – электронная пушка; 2 – катодный блок электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 – высоковакуумный затвор; 5 – флажок (вольфрамовая фольга для измерения тока электронов или ионизации рентгеновского излучения); 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[37].

. 3. Методы численного решения уравнений диффузии

Изучение выхода водорода из металлов играют важную роль в моделировании процессов движения водорода в металлах. Диффузия и удаление водорода из металлов представляется одну из актуальных проблем материаловедения. Активное проникновение водорода вызывает появление дефектов в металлах.

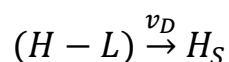
Численное моделирование процессов диффузии водорода в металлах в настоящее время играет заметную роль. Установки для экспериментов по изучению процессов диффузия водорода дороги. Кроме того, надо тратить времени на производство эксперимента. Таким образом, моделирование является хорошим выбором.

Чтобы делать численное моделирование процессов диффузии водорода, надо создать физико-математическую модель с помощью профессиональной программы «MATLAB», которое является пакетом прикладных программ для решения задач технических вычислений и одноимённым языком программирования, используемым в этом пакете[39].

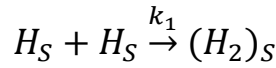
В процессе моделирования, использован метод конечных разностей, который является численным методом решения дифференциальных уравнений, основанный на замене производных разностными схемами. [40]

3.1 Моделирование процессов термогазовыделения

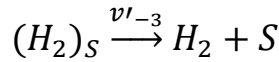
Атомы водорода могут диффузионно выходить на поверхность со скоростью v_D . Атомы водорода рекомбинируют на поверхности в молекулы. Молекулы десорбируются с вероятностью v'_{-3} . Стадийная модель такого процесса имеет вид [36]:



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 H; 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 [37,38]:

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

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

Данная система позволяет вычислить плотность потока десорбирующихся молекул водорода[36]:

$$\begin{aligned}I &= v'_{-3} N_2 \\ v'_{-3} &= v'_{-30} \exp\left(-\frac{q_3 + E_3}{kT}\right); \\ v'_{-30} &= 10^7 \div 10^8 \text{ с}^{-1}; \\ \sigma_1 &\sim 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \text{ см}^2; \\ \sigma_2 &\sim 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \text{ см}^2; \\ k_1 &= 10^{-17} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}.\end{aligned}$$

σ_1 – сечение адсорбции атома H-водорода на поверхности;

E_1 – энергия активации адсорбции атома H-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 H_2 с поверхности.

Уравнение диффузии представлено ниже :

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

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

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:

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

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

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

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

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

Таблица 3. Энергия активации диффузии атома Н и коэффициент диффузии [38]

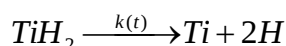
Металл	$E, \text{эВ}$	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$
Zr/H	0,45	$3,71 \cdot 10^{-3}$
Pd/H	0,23	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Ti/H	0,6	$3,45 \cdot 10^{-3}$

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 $\beta = 0,5\text{-}10$ град/сек.

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



В этом случае каждая точка плоского образца служит источником водорода с производительностью $\psi(x,t) = 2k_0(t)f(x,t), (\text{см}^{-3}\text{с}^{-1})$, где $f(x,t)$ – концентрация TiH_2 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 ($\sim 10^{13}\text{с}^{-1}$), E - энергия активации распада гидрида титана в объёме 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:

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

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

Где σ_1 - сечение адсорбции атома Н-водорода на поверхности, σ_2 - сечение ударном рекомбинации атома Н с адсорбированным атомом Н на поверхности; ν_D -Скорость диффузионного выхода атома Н на поверхность из невозбуждённой связи; N_1 -атомное число мест адсорбции на поверхности; N -свободное число мест адсорбции на поверхности.

решения неоднородного уравнения с нулевыми начальными условиями с помощью программы *математика*:

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

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

$$\psi(\xi, \tau) = \psi(\tau) = 2k(\tau) f_{TiH_2}(0) \exp \left[- \int_0^{\tau} k(T) dT \right]:$$

$$n_1(x, t) = \frac{4}{\pi} \int_0^{t+d/2} \int_{-d/2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT} \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi x\right) \cos\left(\frac{2m+1}{d}\pi \xi\right) \psi(\tau) d\xi d\tau =$$

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

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

$$J_{2H} = \pm D(t) \frac{\partial n_1\left(\pm \frac{d}{2}, t\right)}{\partial x} =$$

$$\frac{8}{d} D(t) \sum_{m=0}^{\infty} f\left(\frac{d}{2(2m+1)}, 0\right) \int_0^t d\tau k(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT - \int_0^{\tau} k(T) dT}$$

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

$$J_{\Sigma H} = \pm D(t) \frac{\partial n_1\left(\pm \frac{d}{2}, t\right)}{\partial x} = \frac{4}{d} D(t) \sum_{m=0}^{\infty} n\left(\frac{d}{2(2m+1)}, 0\right) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau} +$$

$$\frac{8}{d} D(t) \sum_{m=0}^{\infty} f\left(\frac{d}{2(2m+1)}, 0\right) \int_0^t d\tau k(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT - \int_0^{\tau} k(T) dT}$$

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

3.2 Конечно-разностный метод

Уравнение диффузии является дифференциальным уравнением в частных производных. В работе 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.

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 металла (d , мм)»; «Время (t_{end} , с)»; «Коэффициент диффузии (D_0 , 10^{-3} см²/с)»; «Энергия активации диффузии атома Н в металле (E_0 , эВ)»; «Длина диффузионного скачка (l_D , 10^{-6} см)»; «концентрация 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)».

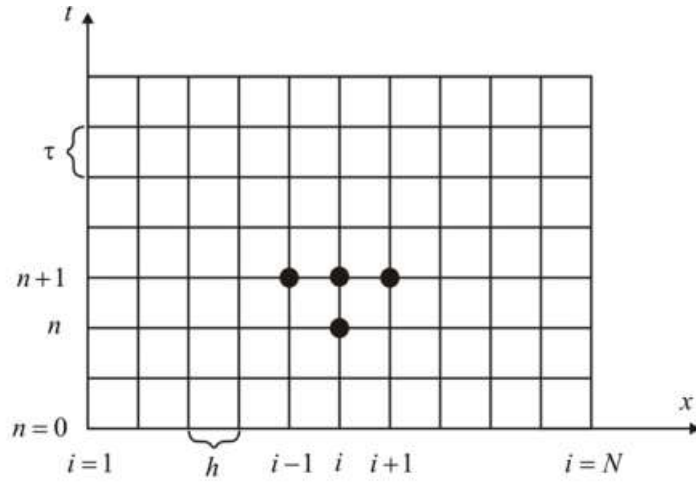


Рисунок 13 – Шаблон неявной четырёхточечной разностей схемы

В работе 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[41]:

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

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

$$\begin{cases} \alpha_i = \frac{A_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \\ \beta_i = \frac{E_i \beta_{i-1} - F_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \end{cases}$$

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,

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

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

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

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

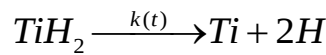
Определим n_N используя правое граничное условие:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -v_D n(d, t) \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -\frac{v_D}{D} n_N = -\frac{1}{l_D} n_N \\ n_{N-1}^{n+1} &= n_N^{n+1} - h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=d}^{n+1} \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d}^{n+1} &= \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=d}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{n_N^{n+1} - n_N^n}{\tau} = -\frac{1}{l_D} n_N^{n+1} \\ \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D\tau} n_N^{n+1} - \frac{h}{2D\tau} n_N^n &= -\frac{1}{l_D} n_N^{n+1} \\ n_{N-1} &= \alpha_{N-1} n_N + \beta_{N-1} \end{aligned}$$

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 (рисунок.2) насыщенного водородом методом Сиверта, 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:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= 2k(t)f(x, 0) \exp \left[-\int_0^t k(\tau) d\tau \right], \\ f(x, 0) &= f_0, \quad k(t) = k_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right). \end{aligned}$$

где $f(x, t)$ – концентрация TiH_2 в точке с координатой x в момент времени t , $k(t)$ относительная вероятность (c^{-1}) распада гидрида титана $TiH_2 \xrightarrow{k(t)} Ti + 2H$, k_0 предэкспоненциальный множитель, E энергия активации распада гидрида титана в объёме 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 пойдёт к методу конечных-разностей, мы сделали следующую модификацию:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial \tau} - D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} &= \psi(x, t), \\ \frac{\partial n}{\partial \tau} &= \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau}, \\ \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2}, \\ \psi(x, t) &= 2k(t)f(x, 0) \exp\left[-\int_0^t k(\tau)d\tau\right]. \end{aligned}$$

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 Влияние толщины и скорости нагрева на газовыделение

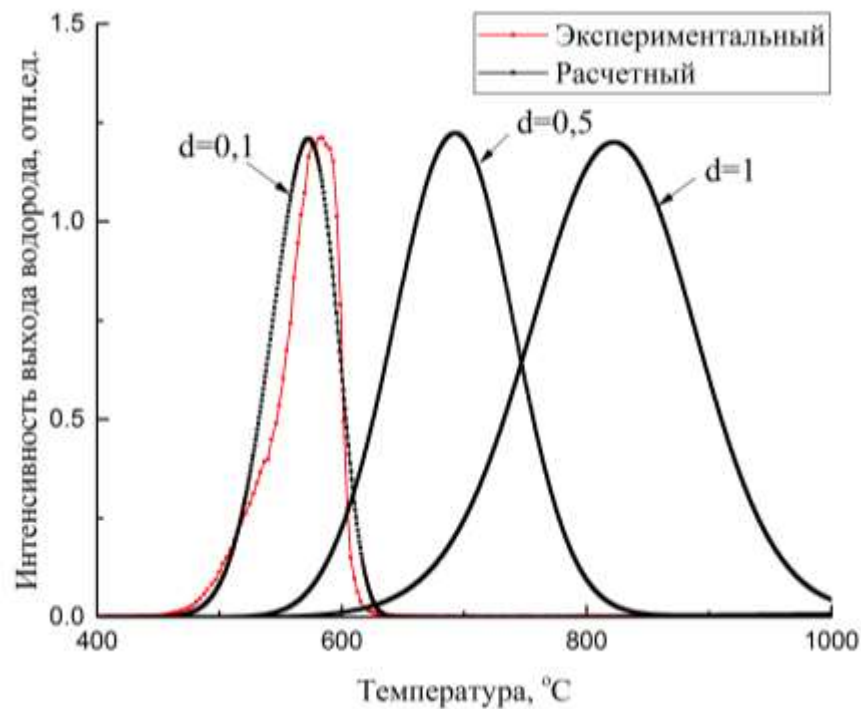


Рис. 14. Экспериментальные ($d = 0,1$ мм) и расчетные ($d = 0,1-1$ мм) результаты по термостимулированному газовыделению в Zr: $E=0,4$ эВ, $D_0=3,71 \cdot 10^{-3}$ см²/с.

Выбор образцов для изучения выхода водорода в виде тонких плоскопараллельных пластин удобен для моделирования и аналитического описания процессов выхода водорода при различных способах нагрева образца. При линейном равновесном нагреве образца в кинетическом пределе,

$$\int_0^t D(\tau) d\tau \geq 4,5 \cdot 10^{-2} d^2$$

плотность потока водорода равна[42]:

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

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

где T_0 - исходная температура образца, β – скорость нагрева (град/с). В нашем случае нагрев линейный и β – постоянна, d - толщина пластины, при равномерном распределении водорода по толщине образца $n(x, t=0) = n_0$.

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.

$$\frac{\partial J_H}{\partial t} = 0,$$

В результате получаем уравнение для определения времени $t_{\max}$ или температуры $T_{\max} = T_0 + \beta t_{\max}$ достижения максимума термогазовыделения в режиме линейного нагрева[42]:

$$x \exp x = \frac{E_a}{kT_{\max}} \exp \left(- \frac{E_a}{kT_{\max}} \right) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{d^2 \beta} = \pi^2 \left(\frac{l_D}{d} \right)^2 \frac{\nu_{\text{диф}} T_{\max}}{\beta}, \quad x = \frac{E_a}{kT_{\max}} \quad (1)$$

$$D = \frac{l_D^2}{\tau}, \quad \nu_D = \frac{l_D}{\tau}, \quad \tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right),$$

где l_D -расстояние диффузионного скачка ($\sim 1 \text{ \AA}$), $\frac{1}{\tau_0} = \nu_{\text{диф}} \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ -частотный

фактор диффузии с учётом энтропии активации, т.е. число попыток в единицу времени частицы совершить перескок с учётом перестройки активированного комплекса, τ - среднее время диффузионного скачка, D - коэффициент диффузии.

Сдвиг в положении максимума ТСГВ связан с изменением толщины образца. Положение максимума термогазовыделения в случае диффузионного характера выхода из образцов определяется соотношением (1). Поскольку слева стоит монотонно растущая функция, то видно, что с увеличением толщины образца d и скорости нагрева β положение максимума термогазовыделения будет смещаться в высокотемпературную область.

В случае термодесорбции $l_D = d$ и положение не зависит от толщины

образца [42].

$$\frac{E_a}{kT_{\max}} \exp\left(\frac{E_a}{kT_{\max}}\right) = \frac{\nu_0 T_{\max}}{\beta} \quad (2)$$

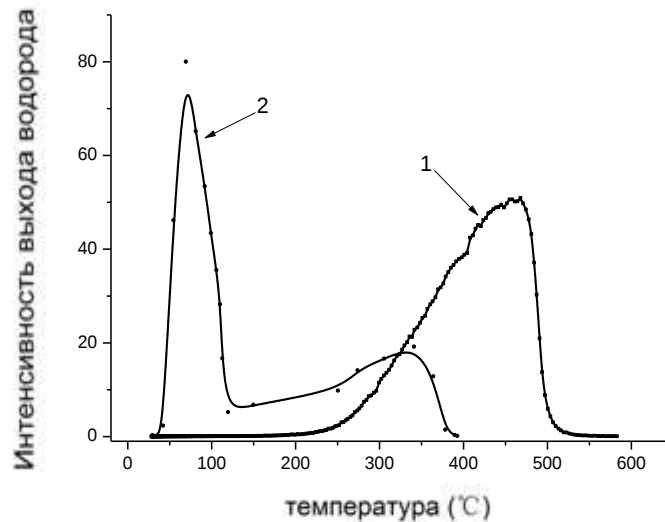


Рис.15.Термостимулированный (1) и радиационно-стимулированный (2) выход водорода из палладия Сдвиг РСГВ по сравнению с ТСГВ $\Delta T_{Pd}=450-100^{\circ}\text{C}=350^{\circ}\text{C}$.

Из соотношения (1) следует, что с увеличением скорости нагрева максимум ТСГВ должен смещаться в высокотемпературную область, но несмотря на увеличение скорости нагрева β при РСГВ, максимум кривой 2 рис.15 сместился в низкотемпературную область. Это вероятно связано с неравновесным характером процесса диффузии при РСГВ[42,43].

3.4 Результаты численного решения уравнения

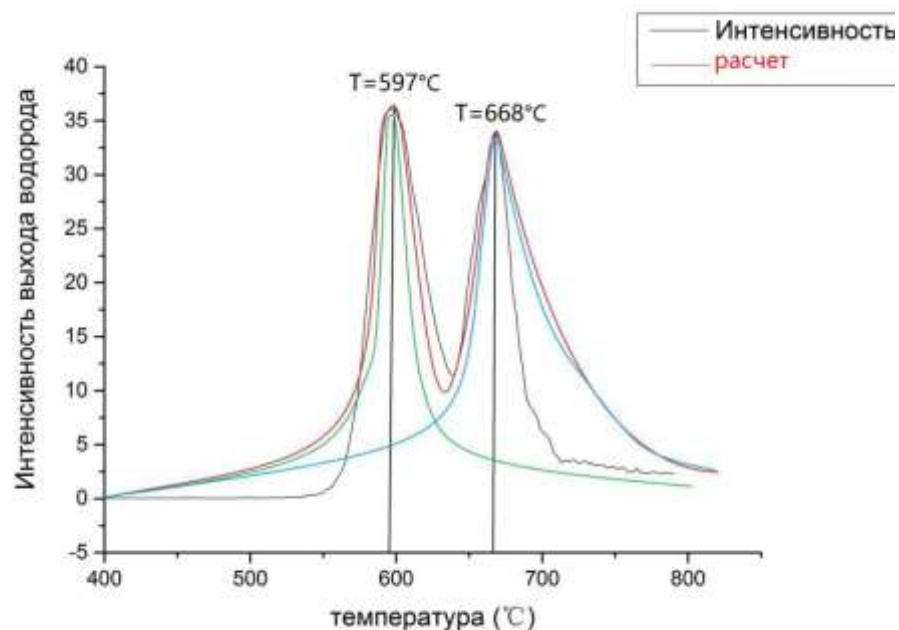


Рисунок 16 – Расчетные результаты по термостимулированному газовыделению из Ti(B1-0) при параметрах: $E=0,6$ эВ, $D_0=8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, $k=10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E=2,40 \text{ эВ}$; экспериментные результаты. Насыщение водородом методом Сиверса: $P=2 \text{ атм}$; $t=20 \text{ мин}$; $T=600^\circ\text{C}$; $d=0,2 \text{ мм}$; $C=0,42 \text{ масс\%}$.

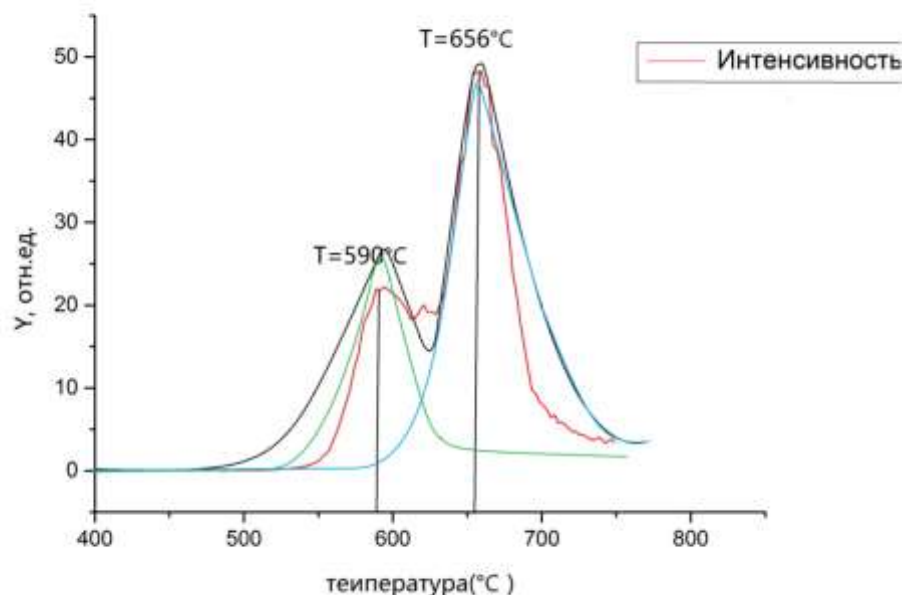


Рисунок 17 – Расчётные результаты по термостимулированному газовыделению из Ti (B1-0). при параметрах: $E=0,6 \text{ эВ}$, $D_0=8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, $k=10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E=2,40 \text{ эВ}$. экспериментные результаты насыщение водородом методом Сиверса: $P=2 \text{ атм}$; $t=20 \text{ мин}$; $T=600^\circ\text{C}$; $d=0,2 \text{ мм}$; $C=0,42 \text{ масс\%}$.

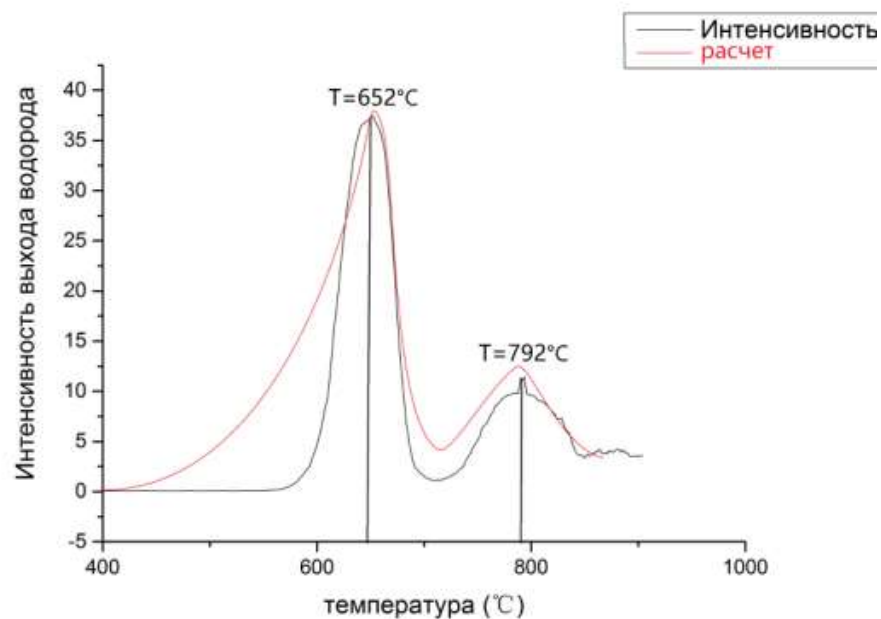


Рис.18. Расчетные результаты по термостимулированному газовыделению из Ti (Bt1-0) при параметрах: $E_a=0,6\text{эВ}$, $D_0=8\cdot 10^{-2}\text{см}^2/\text{с}$, $E=2,60\text{эВ}$, $k_0=10^{13}\text{с}^{-1}$; экспериментные результаты насыщение водородом методом Сиверса: $P=2\text{атм}$; $t=20\text{мин}$; $T=600^\circ\text{C}$; $d=1,05\text{мм}$; $C=0,32\text{масс}\%$.

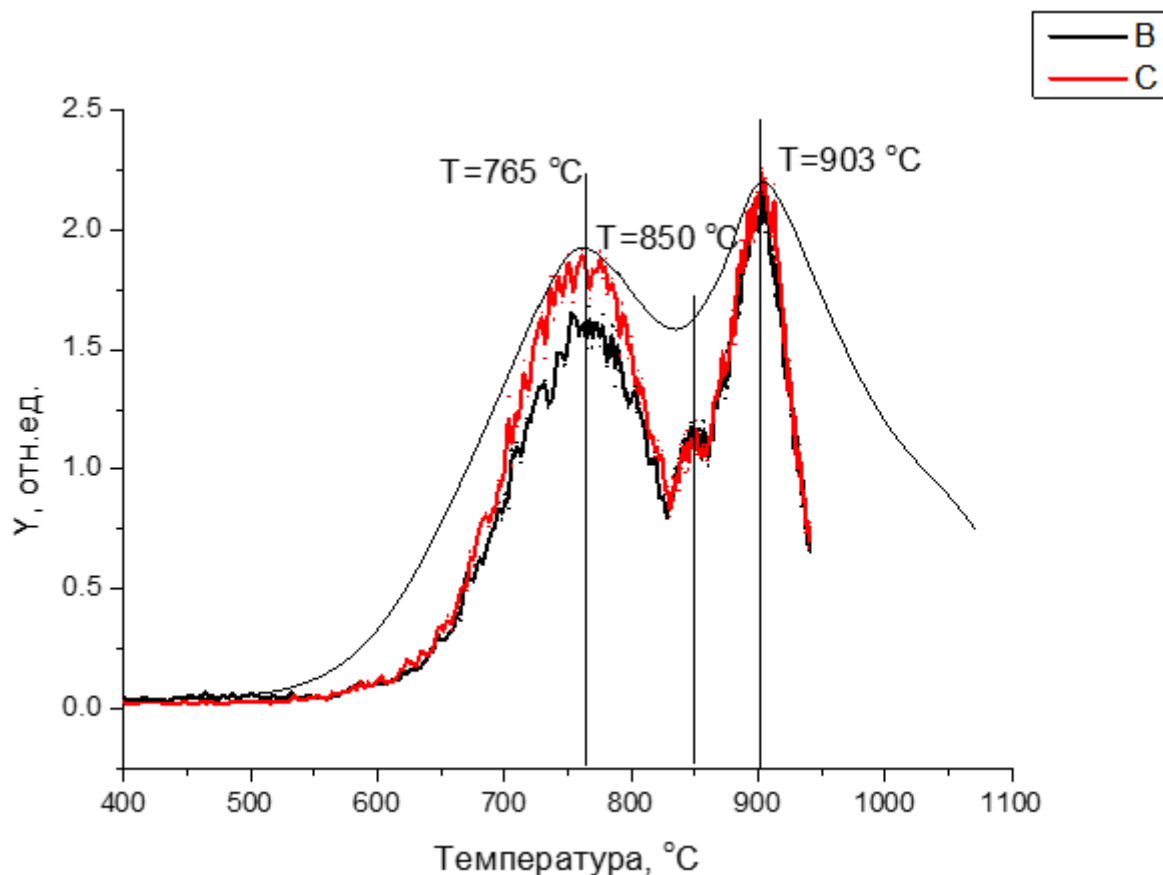


Рис.19. Расчетные результаты по термостимулированному газовыделению из Zr(Э100) при параметрах: $E_a=0,45\text{эВ}$, $D_0=5\cdot 10^{-3}\text{см}^2/\text{с}$, $E=3,3\text{эВ}$, $k_0=10^{13}\text{с}^{-1}$.

экспериментальные результаты насыщение водородом электролитическим насыщением: $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$, $t=21\text{h}$, $I=0.2\text{A}$, $d=0.8\text{mm}$.

На основании проведённого исследования были сделаны выводы, что при анализе газовыделения водорода из металла при термо- и радиационно-стимулированных условиях, мы можем предсказать при какой температуре достигается максимальной скорости выделения (ВТ-1, толщина 0,2mm, $c=0,42\text{масс\%}$.) достигает положения максимума при 652°C и 792°C . И через моделирование можно знать параметры (энергия десорбция, энергия распада гидрида, энергия активации для атома водорода).

Заключение

Выполнение задания по теоретическому изучению системы металл-водорода($\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Pd}$) и моделированию. Для выполнения данного задания были:

1. Получены экспериментальные результаты о термо-стимулированном (ТСГВ) водороде из $\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Pd}$
2. Рассмотрены модели процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов в условиях их нагрева по линейному закону.
3. Рассмотрены закономерность водорода в металле $\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Pd}$ и сравнены характеры и разность параметров решётки.
4. В системе «МАТЛАБ» 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)
5. Через использование упрощённых аппроксимирующих аналитических

моделей, можно получить величины, описывающие процесс газовой выделенной при термо-стимулированном условии от толщины образцов, скорости нагрева, поведения атомов водорода в приповерхностной области и на поверхности.

Список использованных источников

1. Eliezer D. Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies the Problem, its Characterization and Effects on Particular Alloy Classes Volume 2 in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering 2012, P. 668–669.
2. Денисов Е А, Компаниец Т Н, Юхимчук А А, et al. Водород и гелий в никеле и стали 12X18Н10Т[J]. Журнал технической физики, 2013, 83(6);
3. Рощина Т. М. Адсорбционные явления и поверхность // Соросовский образовательный журнал. 1998, №2, P. 89-98.
4. Zuttel A., Borgschulte A., and Schlapbach L. Hydrogen as a future energy carrier. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.
5. Zuttel A. Materials for hydrogen storage // Materials Today. – 2003. – vol. 6. – №9. – P. 24-33.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.

11. Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // Успехи физических наук. 2003, т. 173, №10, с. 1107-1129.
12. Полянский А. М., Полянский В. А., Попов Д. Б. Характер диффузии водорода в некоторых металлах // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2005, № 5(25), P. 50-51.
13. Fujit S. Kinetic theory of the hydrogen diffusion in metals // Physica Status Solidy (b). 1987, v. 143, №2, P. 443-451.
14. Hood G. M. Point defect diffusion in Zr // Journal of Nuclear Materials. 1988, v. 159, comple, P. 149-175.
15. M. Ma, L. Liang, B. Tang, W. Xiang, Y. Wang, Y. Cheng, X. Tan Decomposition kinetics study of zirconium hydride by interrupted thermal desorption spectroscopy J. Alloy Compd., 645 (2015), P. S217-S220
16. R. Checchetto, N. Bazzanella, A. Miotello, R.S. Brusa, A. Zecca, A. Mengucci Deuterium storage in nanocrystalline magnesium thin film J. Appl. Phys., 65 (2004), p. 1989
17. F.J. Castro, G. Meyer Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects J. Alloy Compd., 330–332 (2002), P. 59-63
18. Y. Hu, K. Griffiths, P.R. Norton, G. Bussière, J. Hepburn Laser induced thermal desorption of hydrogen from Zr(0 0 0 1): relationship to water dissociation and hydrogen dissolution Surf. Sci., 601 (2007), pp. 3645-3650
19. Mingwang Ma, Wei Xiang, Binghua Tang, Li Liang, Lei Wang, Xiaohua Tan, Non-isothermal and isothermal hydrogen desorption kinetics of zirconium hydride, Journal of Nuclear Materials, Volume 467, Part 1, December 2015, P. 349-356
20. F.A. Lewis, A. Aladjem Hydrogen Metal Systems Scitech Publications, Zurich, Switzerland (1996)
21. A.V. Yanilkin Quantum molecular dynamics simulation of hydrogen diffusion in zirconium hydride Phys. Solid State, 56 (2014), P. 1879-1885

22. H. Wipf, B. Kappesser, R. Werner Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides *J. Alloy Compd.*, 310 (2000), P. 190-195
23. 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. P.350.
24. Blach T. P., Grey E. MacA. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts // *Jornal of alloys and Compounds*. – 2007. – V. 446-447. – P. 692 –697
25. Evard E. A., Gabis I. E. A. P. Voyt. Study of the kinetics of hydrogen sorption and desorption from titanium // *Jornal of Allays and Compounds*. – 2005. – V. 404 – 406. P. 335 – 338.
26. 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.
27. 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, P. 110-116.
28. I. Chernov, Yu Tyurin , Non-equilibrium release of atomic hydrogen from metals under irradiation *Int J Hydrogen Energy*, 27 (2002), P. 829-837
29. I. Chernov, Yu Tyurin, YuP. Cherdantzev, M. Kröning, H. Baumbach Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects *Int J Hydrogen Energy*, 24 (1999), P. 359-362
30. O. Galparsoro, H.F. Busnengo, J. Iñaki Juaristi, C. Crespos, M. Alducin, P. Larregaray Hot-atom abstraction dynamics of hydrogen from tungsten surfaces: the role of surface structure, *J Chem Phys*, 147 (2017), P. 121103
31. Pierfranco Demontis, Andrea Gabrieli, Marco Sant, Giuseppe B. Suffritti, Reverse Mössbauer effect as a possible source of “hot” protons in hydrogen absorbing metals, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 43, Issue 3, 18 January 2018, P. 1725-1735

- 32.E.C.H. Sykes, L.C. Fernández-Torres, S.U. Nanayakkara, B.A. Mantooth, R.M. Nevin, P.S. Weiss, Observation and manipulation of subsurface hydride in Pd{111} and its effect on surface chemical, physical, and electronic properties Proc Natl Acad Sci USA, 102 (2005), P. 17907-17911
- 33.R.L. Mössbauer Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹ Zeit Phys, -1958-P.151
- 34.C. Kittel Quantum theory of solids Wiley, London (1963), P. 386-396
- 35.G.K. Wertheim Mössbauer effect: principles and applications Academic Press, New York (1964)
- 36.Тюрин Ю. И., Чернов И. П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле – ISBN 5–283–03186–1 –2000 –P.213-234;
- 37.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
- 38.Тюрин Ю. И., Чернов И. П. Радиационно-стимулированный выход водорода из твердых тел – ISBN 5–98298–303–9 –2008 –P. 206-218;
- 39.МАТЛАБ. Материал из Википедии. Режим доступ: <http://ru.wikipedia.org/>;
- 40.Метод конечных разностей. Материал из Википедии. Режим доступ: <http://ru.wikipedia.org/>
- 41.Самарский А. А. Теория разностных схем: учебное пособие. Москва: Наука Физико-математическая литра, –1989 –P. 616 с
- 42.Woodruff D.P., Delchar T.A. Modern Techniques of Surface Science. Cambridge University Press, 1994. P. 586
- 43.Tyurin Yu., Chernov I. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 829
- 44.Tyurin Yu.I., Niktenkov N.N., Sigfusson I.T. et al. //Vaccum. 2016. V. 131. P. 73

**45.ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
46.«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

47.Студенту:

Группа	ФИО
150Б42	Юань Цзэюй

48.

Институт	ИНК	Кафедра	ФМПК
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	Физика

49.

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	моделирование процессов термостимулированного и радиационностимулированного выхода водорода из плоских металлических образцов с учетом разложения гидридов металла при различных начальных распределениях водорода в образцах
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения	1. Микроклимат; 2. Электромагнитное излучение; 3. Шум; 4. Электрическое напряжение; 5. Пожарная и взрывная природа.
2. Экологическая безопасность:	В данной работе отходами являются металлические порошки, полученные вследствие чистки камеры и других компонентов установки.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	остановка производства в результате сильных морозов; Диверсия
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	Перечень нормативных документов

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б42	Юань Цзэюй		

4. Социальная ответственность

4.1 Производственная безопасность

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). Когда работают, возможно существуют такие вредные и опасные факторы:

1. Электромагнитное излучение;
2. Шум;
3. Электрическое напряжение;
4. Пожар и взрыв.

4.1.1 Электромагнитное излучение

Научно-исследовательская работа была совершена с помощью персональных компьютеров (ПЭВМ). Электромагнитное излучение может влиять на костные ткани, ухудшать зрение, повышать утомляемость, а также может вызвать ослабление памяти и возникновение онкологических заболеваний.

Таблица 4. 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	в диапазоне частот 5 Гц -	250 нТл

потока	2 кГц	
	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 показанны в табл. 4.

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, ребёнка – 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. Санитарные нормы предусматривают обязательные перерывы в работе на компьютере, в ходе которой рекомендуется делать самые простые 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 монитора и задней стенкой другого должно составлять не менее 2 м, а расстояние между боковыми стенками соседних мониторов составляет 1,2 м. Расстояние между экраном монитора и исследователем должно в диапазоне 60÷70 см, но не ближе 50 см

3. Чтобы уменьшить эффект рассеянного рентгеновского излучения с монитора ПК, рекомендуется использовать защитные экраны из металлической сетки и металлических стержней в виде навесов, навесов и допустимых значений.

В дополнение к этим средства индивидуальной защиты (СИЗ) от статического электричества и электрических полей промышленной частоты включают защитные халаты, комбинезоны, защитные очки, специальную обувь, заземляющие браслеты.

Материал для защитных халатов, спецодежды, фартуков - специальная ткань, в конструкции которой используются тонкие металлические нитки, скрученные с хлопком. Шлем и обувные чехлы костюма выполнены из одной и той же ткани, но очки вшиты в шлем спереди и специальную проволочную сетку для дыхания. СИЗ должен быть заземлен.

Очки изготавливаются из стёкол специальных марок, металлизированных диоксидом олова.

4.1.2 Электробезопасность

Основными причинами воздействия тока на человека:

1. Случайный контакт или приближение к опасному расстоянию до живых частей;
2. напряжение на металлических частях оборудования возникает в виду ошибочных действий персонала или повреждения изоляции;
3. На поверхности земли возникает шаговое напряжение из-за замыкания провода на землю;
4. На отключенных токоведущих частях возникает напряжения, где работают люди, вследствие ошибочного включения установки;
5. Освободите другого человека, который находится под стрессом;
6. Воздействие атмосферного электричества, разрядов молнии.

Неисправность монтажной проводки может привести к поражению электрическим током. Прохождение тока может вызвать раздражение и повреждение различных органов у человека. Порог невозбуждающего тока составляет 50 Гц (6-16 мА). Защита от воздействия электрического тока осуществляется путем проведения организационных, инженерных и медико-профилактических мероприятий.

Согласно ГОСТ 12.1.019. ССБТ, электробезопасность должна обеспечиваться конструкцией электрических установок, технических методов и средств защиты. Электрические установки и их части таким образом, чтобы работники не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического

тока и электромагнитных полей и отвечали требованиям электробезопасности.

Согласно ПУЭ 7.4 «Правила установки электроустановок» помещение, в котором установка, предназначенная для осаждения оксидов и оксинитридов титана на стальные подложки, относится к помещениям без повышенной опасности, при которых условия, которые создают повышенную или особую опасность отсутствуют. Эти условия включают: влажность (влажность более 75%), проводящая пыль, проводящие полы (металл, земля, железобетон, кирпич и т. Д.); высокие температуры (выше 35 ° С); возможность одновременного прикосновения человека к технологическому оборудованию, подключенному к земле, механизму, с одной стороны, и металлическим корпусам электрооборудования, с другой. В лаборатории имеются электроустановки с классами напряжения до 1 кВ, в которых по ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ максимально допустимые значения безопасности тока, напряжения и сопротивления не превышают 0,1 мА, 36 В и 4 Ом, соответственно. Для предотвращения поражения электрическим током необходимо принять следующие меры:

1. Оборудования в рабочем состоянии и его эксплуатации в соответствии с нормативными и техническими документами;
2. Своевременное обслуживание;
3. соблюдать меры предосторожности при обращении с оборудованием;
4. обеспечить подготовку работников.

В качестве мер по обеспечению безопасности можно использовать работу с электрооборудованием:

1. изоляция токоведущих частей;
2. низкое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделительных трансформаторов;
5. использование корпусов и замков для предотвращения случайного контакта с находящимися под напряжением частями и ошибочными действиями или операциями;

6. средства индивидуальной защиты и предохранительные устройства: диэлектрические перчатки, галоши, изоляционные стержни, изоляционные и электрические зажимы, коврики из диэлектрической резины, индикаторы напряжения.

4.1.3 Пожар взрывоопасность

Согласно НПВ 105-03, используемая комната классифицируется как категория опасности В4, то есть в которой содержатся легковоспламеняющиеся и трудновоспламеняющиеся жидкости, вещества и материалы, но конкретная огневая нагрузка на участке находится в диапазоне 1-180 МДж / м².

В лабораторных инструкциях по мерам пожарной безопасности для каждой взрывоопасной и пожароопасной зоны (мастерская, мастерская и т. Д.) В соответствии с Приложением № 1 РРВ 01-03.

В соответствии с НПВ 105-95 и СНиП 21-01-97 работникам разрешается работать только после того, как они были проинструктированы о мерах пожарной безопасности во всех комнатах размещенных таблиц с указанием номера телефона, противопожарной защиты и таблиц с указанием направления эвакуационный маршрут и план эвакуации.

Согласно ППБ 01-03 в здании, где проводятся работы, предусмотрены технические решения, обеспечивающие эвакуацию людей (аварийные выходы), оборудование для тушения пожара в очаг пожара в случае пожара, имеется сигнализация и предупреждение срабатывает при пожаре.

Огнетушители, огнетушители и другое противопожарное оборудование для защиты объектов (ГОСТ 12.1.004-91 с измен. 21.10.1993 г).

На рисунке 20 показан план эвакуации для 204 класса 3 здания, где находится установка для изучения эволюции газа, вызванного термо- и радиацией. В плане показаны основные эвакуационные выходы и огнетушители.

Из огнетушителей различных типов наиболее широко используются диоксид углерода, порошок и воздушная пена. Огнетушители воздушной пены

используются для тушения пожаров классов А и В (древесина, краска и топливо), не допускающие тушения электроустановок под напряжением, а также щелочных металлов; работают при температуре от +5 до +50 ° С.

Порошковые огнетушители используются в качестве основного средства для покрытия пожаров класса А (физические вещества), В (жидкие вещества), С (газообразные вещества) и электроустановок под напряжением до 1000 В; Огнетушители не подходят для тушения горящих щелочных и щелочноземельных металлов и других материалов, сжигание которых может происходить без доступа к воздуху.



Рисунок 20 - План эвакуации из рабочего помещения

Огнетушители углекислого газа для тушения сжигания различных веществ, сжигание которых не может происходить без доступа к воздуху, загорать на электрифицированном железнодорожном транспорте, электроустановки под напряжением не более 10 кВ. Преимуществом

огнетушителей с диоксидом углерода является отсутствие следов тушения. Огнетушители не предназначены для тушения сжигания веществ, сжигание которых может происходить без доступа к воздуху (алюминий, магний и их сплавы, натрий, калий).

Порошковые огнетушители ОП-4 (з) -ABCE-02 расположены в лабораториях (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 возгорающихся веществ.

4.2 Экологическая безопасность

В этой работе отходы представляют собой металлические порошки, из которых холодильные камеры и другие компоненты установки.

Порошки, в основном, состоят из стали, титана и оксинитридов титана. Чтобы переработать эти отходы, вы должны сначала их разделить, вы можете использовать магнит для этого. После разделения отходов на две подгруппы: сталь и оксинитриды титана, необходимо перенести их в специальные места для переработки.

4.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация - обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде.

Рассмотрим две наиболее распространенные чрезвычайные ситуации,

которые могут возникнуть на предприятии.

Первый случай: прекращение производства в результате сильных морозов. Меры по предупреждению ЧС:

1. Повышение стабильности системы электропитания. Прежде всего, целесообразно заменить линии электропередач кабельными (подземными) сетями, использовать резервные сети для потребителей электроэнергии, обеспечить резервные источники питания объекта (мобильные электрогенераторы).

2. Обеспечение стабильности теплоснабжения за счет запасных автономных источников теплоснабжения, системного звонка, углубления 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 стабильности системы, при которой загрязненная вода может быть перенаправлена в случае аварии в основных сетях. Необходимо подготовить схему аварийного сброса сточных вод непосредственно в водоемы. Насосы, используемые для перекачки загрязненной воды, оснащены надежными источниками питания.

Второй случай: диверсия.

Чтобы обеспечить безопасность сотрудников, предотвратить кражу и проникновение на предприятие неавторизованных лиц, необходимо 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.

4.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Лица, не достигшие 18-летнего возраста, не обязательно медицинские противопоказания, которые прошли подготовку по вопросам безопасности и инструктаж на рабочем месте, имеют право работать над установкой для изучения термообработки и радиационной эвакуации газа.

Отдельным работникам разрешается работать самостоятельно после специальной подготовки и проверки нормального и нормального функционирования с помощью газовых баллонов, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работ по установке термо- и радиационно-стимулированного выделения газа, имеющих по меньшей мере II группы для электробезопасности и одобрен для работы с газовыми баллонами.

Пересмотр знаний о нормах и правилах электробезопасности, правила безопасной работы с газовыми баллонами проводятся с сотрудниками не реже одного раза в 12 месяцев, повторное обучение на рабочем месте - не реже одного раза в 3 месяца.

Проведение всех видов инструктажа должно быть сделано в Инструкции по установленной схеме с обязательными сигнатурами, полученными и проинструктированными, с указанием даты инструкций, названий и номеров инструкций для видов работ.

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

При рассмотрении вопросов безопасности и гигиены труда при выполнении работ по покрытию для установки тепловой и радиационно-стимулированной газовой эволюции были определены опасные и опасные факторы рабочей силы, причины и средства защиты, и на этом объекте были рассмотрены случаи , Чтобы обеспечить безопасность жизни, обязательно соблюдайте правила.

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

Студенту:

Группа	ФИО
150Б42	Юань Цзэюй

Школа	ШБИП	Отделение	Экспериментальной физики
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Физика

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических; энергетических; финансовых; информационных; человеческих; 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов; 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования.	Финансовые ресурсы 180000 руб.; Человеческие ресурсы 2 чел.;
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 2. Планирование научно-исследовательских работ 3. Составление бюджета внедрения инженерного	1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала прибор контроля металла термоэлектрическим методом. 2. Планирование процесса управления прибор контроля металла термоэлектрическим методом: структура и график проведения 3. Расчет бюджет работа
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
1. Карта сегментирования рынка 2. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений 3. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей 4. Календарный план-график	

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ШИП ТПУ	Черепанова Н. В	к.ф.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б42	Юань Цзэюй		

5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

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

5.1.1 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). Вы можете применять географические, демографические, поведенческие и другие критерии для сегментации потребительского рынка, можно использовать их комбинации, используя такие характеристики, как возраст, пол, национальность, образование, любимые занятия, образ жизни, социальная принадлежность, профессия, уровень дохода..

5.1.2 SWOT-анализ

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

Таблица 6. Матрица SWOT

Сильные стороны научно-исследовательского проект:	Слабые стороны научно-исследовательского проект:
С1.Актуальность тематики; С2.Использование одной из современных	Сл1.Недостаточное количество измерений; Сл2.Закрытость программы; Сл3.Предварительная подготовка

программ; С3.Экологичность технологии; С4.Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии; С5.Безопасность проведения исследований.	экспериментальных образцов перед исследованием; Сл4.Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца; Сл5.Длительный срок поставок материалов (образцов) для проведения научного исследования. Сл6.Отсутствие детектора
Возможности В1.Проблема по энергетической эффективности; В2.Возможность появления новых условий измерений; В3.Использование инфраструктуры ТПУ; В4.Появление дополнительного спроса на результаты исследования; В5. Потребность антикоррозионной защиты.	Угрозы Уг1.Проведение подобных экспериментов в других учебных заведениях; Уг2.Задержки финансирования; Уг3.Развитая конкуренция технологий энергии; Уг4.Разработка новых методов исследования материалов.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 6.

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. 7

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

Таблица 7. Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		С1	С2	С3	С4	С5
	В1	+	-	+	+	-
	В2	+	+	-	-	+
	В3	-	+	-	-	+
	В4	-	-	+	+	-
	В5	+	-	-	+	-

Таблица 8. Интерактивная матрица проекта

Слабые стороны проекта							
Возможности		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5	Сл6

проекта	B1	-	-	-	-	-	-
	B2	+	0	-	+	-	-
	B3	+	+	+	0	0	-
	B4	-	-	+	-	-	0
	B5	-	-	+	-	+	+

Таблица 9. Интерактивная матрица проекта

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

Таблица 10. Интерактивная матрица проекта

Слабые стороны проекта							
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5	Сл6
	У1	+	-	-	+	-	+
	У2	-	+	+	-	+	-
	У3	+	0	-	+	-	0
	У4	-	-	-	-	0	+

В рамках **третьего этапа** должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в табл. 11.

Таблица 11. SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проект: С1.Актуальность тематики; С2.Использование одной из современных программ; С3.Экологичность технологии; С4.Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии; С5.Безопасность проведения исследований.	Слабые стороны научно-исследовательского проект: Сл1.Недостаточное количество измерений; Сл2.Закрытость программы; Сл3.Предварительная подготовка экспериментальных образцов перед исследованием; Сл4.Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца; Сл5.Длительный срок поставок материалов (образцов) для проведения научного исследования. Сл6.Отсутствие детектора
--	--	--

Возможности В1.Проблема по энергетической эффективности; В2.Возможность появления новых условий измерений; В3.Использование инфраструктуры ТПУ; В4.Появление дополнительного спроса на результаты исследования; В5. Потребность антикоррозионной защиты.	Благодаря использования инновационной структуры экологичность и энергоэффективность технологии растет, а также рост цен конкурентов и снижение цены на сырье благотворно влияет на развитие предприятия	Отсутствие потенциальных потребителей может быть решено возможностью повышения цен конкурентов
Угрозы Уг1.Проведение подобных экспериментов в других учебных заведениях; Уг2.Задержки финансирования; Уг3.Развитая конкуренция технологий энергии; Уг4.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.

5.2 Планирование научно-исследовательских работ

5.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Перечень этапов, работ и распределение исполнителей по данным видам работ приведен в табл. 12.

Таблица 12. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№	Содержание работ	Должность
----------------	---	------------------	-----------

	раб		исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель, Бакалавр
	3	Выбор направления исследований	Руководитель
	4	Календарное планирование работ по теме	Бакалавр
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Руководитель, Бакалавр
	6	Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	Бакалавр
	7	Проведение расчетов и анализ полученных данных	Бакалавр
	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Бакалавр
Обобщение и оценка результатов	9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, Бакалавр
	10	Определение целесообразности проведения НИР	Руководитель Бакалавр
Оформление отчета по НИР	11	Составление пояснительной записки	Бакалавр
	12	Подготовка темы к защите	Руководитель Бакалавр

Таблица 13. Календарный план-график проведения НИРМ по теме

№	Вид работ	Т _к , кал.дн	Продолжительность выполнения работ																	
			2016-2017 уч. год.									2017-2018 уч. год.								
			Сен.	Окт.	Ноя.	Дек.	Фев.	Мар.	Апр.	Май.	Июн.	Сен.	Окт.	Ноя.	Дек.	Фев.	Мар.	Апр.	Май.	Июн.
1	1	Составление и утверждение технического задания	15																	
2	2	Выбор направления исследования	20																	
	3	Календарное планирование работ по теме	30																	
	4	Подбор и изучение материалов по теме	100																	
3	5	Проведение экспериментов	200																	
	6	Освоение программного кода MATLAB	75																	
	7	Ознакомление с особенностями и ограничениями кода MATLAB	30																	
	8	Проведение расчетов и анализ полученных данных	90																	
4	9	Оценка эффективности полученных результатов	15																	
	10	Определение целесообразности проведения НИР	15																	
5	11	Составление пояснительной записки	60																	
	12	Подготовка темы к защите	120																	
			 - научный руководитель  - студент  - руководитель+студент																	

5.3Бюджет научно-технического исследования (НТИ)\

Таблица 14. 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

5.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

К основным затратам в данной НИР относятся затраты на электроэнергию и приобретение канцелярских товаров. Результаты расчётов по затратам на материалы приведены в таблице 15.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

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

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

Для данной работы затраты на электроэнергию составляют:

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

Таблица 15. 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 З _м	2320

5.3.2 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.

Стоимость амортизации оборудования рассчитывается по формуле:

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

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

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

Оборудование использовалось в течение 76 дней, поэтому расходы на оборудование:

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

5.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Таблица 16. 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

Во время додипломной практики студент получает стипендию в размере 2560 рублей в месяц. Средняя ежедневная стипендия (оплата), согласно:

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

Основной заработок учащегося во время преддипломной практики:

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

Эта исследовательская работа проводилась научным руководителем, занимающим должность профессора. Зарплата профессора составляет 42 461 руб.

Надбавки в заработной плате составляют:

1,3 (районный коэффициент по Томску).

Основная заработная плата научного руководителя:

$$З_{\text{онр}} = 42461 \cdot 1,3 = 55199,3 \text{ руб/месяц},$$

Тогда, среднедневная зарплата научного руководителя равна:

$$З_{\text{дн}} = \frac{55199,3 \cdot 10,4}{251} = 2287,14 \text{ руб/день},$$

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

$$З_{\text{осн}} = 2287,14 \cdot 30,1 = 68842,91 \text{ руб.}$$

5.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата включает оплату за необработанное время (регулярный и академический отпуск, выполнение публичных обязанностей, оплату стажа и т. Д.) И рассчитывается на основе 10-15% базовой заработной платы, сотрудников, непосредственно участвующих в реализации темы:

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

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

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

$З_{\text{осн}}$ – 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 17. Заработная плата исполнителей НИР

Заработная плата	Руководитель	Студент
Основная зарплата, руб.	68842,91	9709,30
Дополнительная зарплата, руб.	12197,21	970,93
Зарплата исполнителя, руб.	93511,91	10680,23
Итого по статье С _{зп} , руб.	104192,14	

5.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

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

$$З_{внеб} = k_{внеб}(З_{осн} + З_{доп}),$$

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

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

5.3.6 Накладные расходы

Этот пункт включает расходы на управление персоналом и общие (общие) университетские услуги, которые в зависимости от общего доступа ко всем выполненным НИОКР. В этой статье учитывается вознаграждение административного и управленческого персонала, содержание зданий, оргтехники и домашних хозяйств, амортизация имущества, расходы на оплату труда и обучение.

Накладные расходы в ТПУ составляют 25-35% от суммы базовой и дополнительной заработной платы, сотрудники, непосредственно участвующие

в реализации этой темы. Если WRC справляется с ПИИ или промышленным предприятием, накладные расходы учитываются этими организациями, как правило, они составляют 70-100%. Расчет накладных расходов основан на следующей формуле;

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

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

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

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

5.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Ориентировочная стоимость исследовательских (предметных) затрат является основой для проектного проекта, который при формировании соглашения с клиентом защищает научно-технические продукты.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в табл. 18.

Таблица 18. Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	
	Руководитель	Студент
1. Материальные затраты НТИ	2320	
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	41643,84	
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	68842,91	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 НТИ	179444,89	

Вывод

В этой главе был проведен расчет затрат на проведение исследовательских работ. Сумма, затраченная на комплексное исследование, составила 289 821,54 рубля. Эта оценка коммерческой ценности необходима, чтобы представить состояние и перспективы текущих научных исследований.