

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий  
Направление подготовки 03.03.02 «Физика»  
Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики  
**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Тема работы
Моделирование процессов термостимулированного и неравновесного выхода изотопов водорода из Pd, Ni, Zr, Ti

УДК 669.788:546.11.001.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б52	Ма Сяоле		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Тюрин Юрий Иванович	д.ф.-м.н. профессор		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Конотопский Владимир Юрьевич	к.э.н. доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Скачкова Лариса Александровна			

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	д.т.н., доцент		

Томск – 2019 г.

## Запланированные результаты обучения по программе

Код результата	Результат обучения (выпускник способен)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные компетенции</i>		
<b>Р1</b>	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 ФГОСЗ+ (ОК-1, ОК-2, ОК-3, ОК-4)
<b>Р2</b>	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 ФГОСЗ+ (ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-8, ОК-9)
<i>Общепрофессиональные компетенции</i>		
<b>Р3</b>	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 ФГОСЗ+ (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3, ОПК-7)
<b>Р4</b>	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 ФГОСЗ+ (ОПК-4, ОПК-5, ОПК-6)
<b>Р5</b>	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 ФГОСЗ+ (ОПК-8, ОПК-9)

<i>Профессиональные компетенции</i>		
<b>Р6</b>	<p style="text-align: center;"><u>Научно-исследовательская деятельность</u></p> <p>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.</p>	<p>Требования</p> <p>ФГОС3+ (ПК-1, ПК-2)</p>
<b>Р7</b>	<p style="text-align: center;"><u>Научно-инновационная деятельность</u></p> <p>Применять на практике профессиональные знания теории 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.</p>	<p>Требования</p> <p>ФГОС3+ (ПК-3, ПК-4, ПК-5)</p>
<b>Р8</b>	<p style="text-align: center;"><u>Организационно-управленческая</u></p> <p>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</p>	<p>Требования</p> <p>ФГОС3+ (ПК-6, ПК-7, ПК-8)</p>
<b>Р9</b>	<p style="text-align: center;"><u>Педагогически-просветительская</u></p> <p>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</p>	<p>Требования</p> <p>ФГОС3+ (ПК-9)</p>

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

---

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
Направление подготовки 03.03.02 «Физика»  
Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП  
Лидер А.М.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

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

Студенту:

Группа	ФИО
150Б52	Ма Сяоле

Тема работы:

Моделирование процессов термостимулированного и неравновесного выхода изотопов водорода из Pd, Ni, Zr, Ti

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

##### Исходные данные к работе

*(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*

1. Модели процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из Pd, Zr, Nb, Ni, Ti;

2. Методики изучения десорбции водорода в вакуум в режиме программируемого нагрева и облучения электронами из металлов Pd, Zr, Nb, Ni, Ti насыщенных водородом методом Сивертса, электролитически и из водородной плазмы;

Установки для изучения термостимулированного выхода водорода из металлов.

<p align="center"><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>1. Подготовка аналитического обзора по взаимодействию титана, циркония, палладия и никеля с водородом (литература 2014-18гг). Знакомство с современной научной литературой о позитивной и негативной роли водорода в металлах.</p> <p>2. Исследование выхода водорода из металлов в режиме линейного нагрева и при облучении электронами в допороговой области.</p> <p>3. Аналитическое и численное моделирование и аппроксимация экспериментальных результатов радиационно-стимулированного выхода водорода из Ti, Zr, Pd и Ni после насыщения их водородом методом Сивертса и электролитическим методом.</p> <p>4. Выбор критериев для использования моделей расчета для образцов конечной толщины и полубесконечных образцов.</p>
---	---

<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Скачкова Лариса Александровна
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Конотопский Владимир Юрьевич

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Тюрин Юрий Иванович	д.ф.-м.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б52	Ма Сяоле		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>		
150Б52	Ма Сяоле		
	Инженерная школа ядерных технологий		Отделение экспериментальной физики
<b>Уровень образования</b>	<b>Бакалавр</b>	<b>Направление/специальность</b>	<b>Физика</b>

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Принять по действующим ценам</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Ставка НДС – 20%; Ставка социального налога – 30%
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет.</i>
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	
<b>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):</b>	
1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>	
2. <i>Альтернативы проведения НИ</i>	
3. <i>График проведения и бюджет НИ</i>	
4. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>	

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Конотопский Владимир Юрьевич	К.Э.Н. доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б52	Ма Сяоле		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
150Б52	Ма Сяоле

<b>Школа</b>	Инженерная школа ядерных технологий	<b>Отделение (НОЦ)</b>	Отделение экспериментальной физики
<b>Уровень образования</b>	Бакалавр	<b>Направление/специальность</b>	Физика (03.03.02)

Тема ВКР:

Моделирование процессов термостимулированного и неравновесного выхода изотопов водорода из Pd, Ni, Zr, Ti
---

**Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:**

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Прибор: установка газовой выделенной; Рабочая зона: лаборатория в ТПУ(3 корпус); Материал: Pd, Ni, Zr, Ti
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	1. ГОСТ 12.1.006–84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности. 2. ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные помещения. Параметры микроклимата в помещении; 3. ГОСТ 12.1.005 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны; 4. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. 5. ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.
<b>2. Производственная безопасность:</b> 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	1. Загрязнение окружающей среды, вызванное утечкой электромагнитного излучения; 2. Загрязнение окружающей среды от экспериментальных отходов 3. Взрыв, вызванный высокими температурами 4. Радиационная безопасность; 5. пожаровзрывобезопасность 6. шум
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	1. Утилизация металлических отходов. 2. Защита от электромагнитного излучения.
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	Защита в чрезвычайных ситуациях: – Высокое напряжение – Пожар
<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Скачкова Лариса Александровна			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б52	Ма Сяоле		

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

---

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Уровень образования бакалавриат

Направление подготовки 03.03.02 «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

Период выполнения \_\_\_\_\_

Форма представления работы:

бакалаврская работа
---------------------

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

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.03.2019	Обзор литературы (раздел 1)	20
15.03.2019	Объект и методы исследования (раздел 2)	20
01.04.2019	Расчет и аналитический анализ (раздел 3)	25
30.04.2019	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение (раздел 4)	15
25.05.2019	Социальная ответственность (раздел 5)	15
25.05.2019	Заключение	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Тюрин Юрий Иванович	д.ф.-м.н. профессор		

**СОГЛАСОВАНО:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	д.т.н., доцент		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 90 страницы, 28 рисунков, 10 таблицы, 56 литературный источник, 1 приложений.

Ключевые слова: металл, водород, диффузия, термостимулированное газовыделения, радиационно-стимулированное газовыделение.

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

**Целью работы** является экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов при термическом и радиационном нагреве.

Для достижения цели были сформулированы следующие задачи:

1. Подготовка аналитического обзора по взаимодействию Pd, Ni, Ti, Zr с водородом и дейтерием.
2. Оптимальные условия насыщения металлов Pd, Ni, Ti, Zr водородом и дейтерием.
3. Моделирование процессов термостимулированного и неравновесного выхода водорода и дейтерия из плоских образцов металлов различной толщины.
4. Методы достижения высоких эффективных температур в водородной подсистеме металлов под действием излучения.
5. Состояние водорода в металлах: энергетические и колебательные состояния.
6. Аналитическое и численное моделирование процессов равновесного и неравновесного выхода водорода из металлов.

## содержание

<b>РЕФЕРАТ.....</b>	<b>11</b>
<b>Введение.....</b>	<b>14</b>
<b>1. Водород в металлах.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Взаимодействие водорода с металлами.....</b>	<b>16</b>
<b>1.2 Взаимодействие водорода с Pd, Ni, Ti, Zr.....</b>	<b>18</b>
1.2.1 Титан-водород.....	18
1.2.2 Цирконий-водород.....	20
1.2.3 Паллдий-водород.....	22
1.2.4 Никель-водород.....	23
<b>2. Методы исследования и эксперименты.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Методы наводороживания.....</b>	<b>24</b>
2.1.1 Насыщение водородом из газовой фазы при нагревании (по методу Сивертса).....	25
2.1.2 Электролитическое насыщение водородом.....	26
<b>2.2 Высоковакуумная установка для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3 Экспериментальные результаты.....</b>	<b>30</b>
<b>3. Моделирование термо- и радиационно-стимулированного газовыделения из металлов.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 модель процесса термостимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева с учетом рекомбинации атомов и десорбции молекул водорода с поверхности пластины.....</b>	<b>34</b>
<b>3.2 Модель процесса радиационно-стимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева с учетом рекомбинации атомов и десорбции молекул водорода с поверхности пластины.....</b>	<b>42</b>
<b>3.4 Проверку программы.....</b>	<b>48</b>
<b>3.5 Результаты и обсуждения.....</b>	<b>50</b>
<b>Приложение.....</b>	<b>57</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>60</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>61</b>
<b>4.                    ФИНАНСОВЫЙ                                    МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....</b>	<b>66</b>

<b>4.1 Организация и планирование работ.....</b>	<b>66</b>
4.1.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	66
4.1.2 Расчёт продолжительности этапов работ.....	67
<b>4.2 Бюджет научно-исследовательского проекта.....</b>	<b>72</b>
4.2.1 затраты на материалы.....	72
4.2.2 Затраты на электроэнергию.....	73
4.2.3 Затраты на амортизацию оборудования.....	75
4.2.4 Заработные платы.....	75
4.2.5 Затраты на социальный налог.....	76
4.2.6 Расходы, учитываемых непосредственно на основе платёжных (расчётных) документов.....	77
4.2.7 Формирование бюджета научно-исследовательского проекта..	77
<b>4.3 Оценка экономической эффективности проекта.....</b>	<b>78</b>
<b>5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....</b>	<b>79</b>
<b>Введение.....</b>	<b>79</b>
<b>5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения     безопасности.....</b>	<b>80</b>
5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.....	80
5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.....	81
<b>5.2.Производственная безопасность.....</b>	<b>81</b>
5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования и возникнуть в лаборатории.....	81
5.2.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.....	83
<b>5.3 Экологическая безопасность.....</b>	<b>85</b>
5.3.1 Анализ влияния объекта и процесса исследования на окружающую среду.....	85
5.3.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.....	86
<b>5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....</b>	<b>87</b>
5.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может возникнуть в лаборатории и инициировать объект исследований.....	87
5.4.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.....	88
<b>Вывод.....</b>	<b>90</b>

## Введение

Поведение водорода в металлах является важной технической и научной задачей для широкого круга проблем фундаментального и прикладного характера.

В этой работе, изложено взаимодействие водорода с разными металлами (Pd, Ni, Ti, Zr). В работах [1-5] показано то, что титан, цирконий, палладий и никель широко используются в промышленности. Титан – это элемент IVB группы металлов, благодаря своей высокой прочности и высокой устойчивости к водородному охрупчиванию используется в авиастроении, судостроении, космической промышленности, а также получил большое распространение в медицине. Цирконий, находящийся в одной подгруппе с титаном, является наиболее близким аналогом титану, также обладает хорошей пластичностью и высокой стойкостью против коррозии в химических агрессивных средах, применяется в атомной промышленности, а также получил широкое распространение в ядерной энергетике. Палладий широко используется в различных сферах промышленности (химическая, электронная, медицина (зубные имплантаты)). Кроме того, палладий считается уникальным материалом с сильным сродством к водороду, занимает очень важное место в области хранения водорода. Никель широко используют в электротехнике, при изготовлении различной химической аппаратуры и никель-металлогибридных аккумуляторов и для многих других целей. Он также используется для хранения водорода в водородной энергетике.

Водород - самый маленький атом в природе, его межузельная диффузия, сопровождаемая квантово-механическим туннельным переносом, приводит к необычайно высокой подвижности атомов водорода в материалах. Поэтому системы металл – водород часто используются в качестве модельных систем для изучения физических или химических свойств и их изменения в зависимости от концентрации. Кроме этого, водород считается самым

важным источником энергии в будущем. Однако проблема эффективного хранения и транспортировки водорода не решена до сих пор. Ожидается, что с углублением исследований систем водородных металлов эта система решит проблему хранения и транспортировки водорода. Конечно, водородное охрупчивание является еще одним предметом исследований из системы металл-водород, также обусловленным его технологической важностью. Здесь водород играет отрицательную роль, приводя к разрушению металла даже при низких температурах и очень низких концентрациях. В этом случае особенно важно понимать взаимодействие между водородом и металлами [6, 7, 8].

Цель работы – Экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов при термическом и радиационном нагреве.

Для достижения поставленной цели, нужно решить следующие задачи:

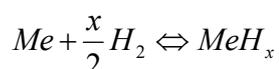
1. Подготовка аналитического обзора по взаимодействию Pd, Ni, Ti, Zr с водородом и дейтерием.
2. Оптимальные условия насыщения металлов Pd, Ni, Ti, Zr водородом и дейтерием.
3. Моделирование процессов термостимулированного и неравновесного выхода водорода и дейтерия из плоских образцов металлов различной толщины.
4. Методы достижения высоких эффективных температур в водородной подсистеме металлов под действием излучения.
5. Состояние водорода в металлах: энергетические и колебательные состояния.
6. Аналитическое и численное моделирование процессов равновесного и неравновесного выхода водорода из металлов

# 1. Водород в металлах

## 1.1 Взаимодействие водорода с металлами

Водород взаимодействует почти со всеми металлами, и может проникать в металл следующими этапами: адсорбция молекул, их диссоциация на атомы, абсорбция атомов, диффузия в объеме выход атомов на обратной стороне, рекомбинация атомов в молекулы водорода, десорбция молекул [7,8].

При определенном давлении и температуре молекулы водорода в металле сначала диссоциируют на атомы на поверхности образца, а далее атомы водорода проникают в междоузлия, взаимодействуют с атомами металла. А также, большинство металлов (например, титан и цирконий) при взаимодействии с водородом образуют металлические гидриды [9]. Эта реакция может сопровождаться испусканием тепла. Реакция поглощения водорода металлом представляет собой:



где  $Me$  - металл, а  $MeH_x$  - гидрид. Основной процесс взаимодействия водорода с поверхностью металла показан на рисунке 1.1.

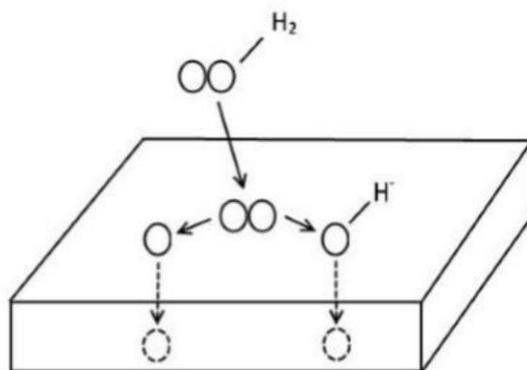


Рисунок 1.1 – Процесс проникновения водорода в структуру металла.

Твердые тела не обладают идеальной однородной структурой и содержат большое количество дефектов:

В равновесной структуре – междоузлия, вакансии;

В неравновесной структуре – включения инородных фаз, границы зерен, дислокации и т.д. [2].

Благодаря содержанию большого количества дефектов в металле, водород диффундирует при участии этих дефектов, а также взаимодействует с кристаллической решеткой металла [3]. Взаимодействие водорода с металлом ведет к изменению, таких параметров как: растворение и диффузия, изменение размеров образца, а также влиянию времени диффузионного эксперимента и давления водорода на эффективные коэффициенты диффузии [10].

Следует отметить, что не существует особых сил, вызывающих адсорбцию [10]. 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 на расстоянии приблизительно один радиус молекулы адсорбата. Энергия физической адсорбции обычно отрицательная, её значение по модулю не превышает 0,2 эВ. Для многих металлов энергия физической адсорбции близка к -0,05 эВ. Поскольку взаимодействие слабое, значительная физическая адсорбция имеет место только при низких температурах ( $< 273$  К) [11, 12]. Следующая ступень в реакции взаимодействия металл–водород молекула водорода диссоциирует, и атомарный водород преодолевает энергетический барьер. Этот процесс называется хемосорбцией, его энергия обычно отрицательная, её значение от -0,2 до -4 эВ. Для многих металлов энергия хемосорбции близка к -0,50 эВ [13]. 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 рисунке 1.2. Теорические значения взаимодействия водорода с Pd, Ni, Ti, Zr показаны в таблице 3.1, Гл. 3.

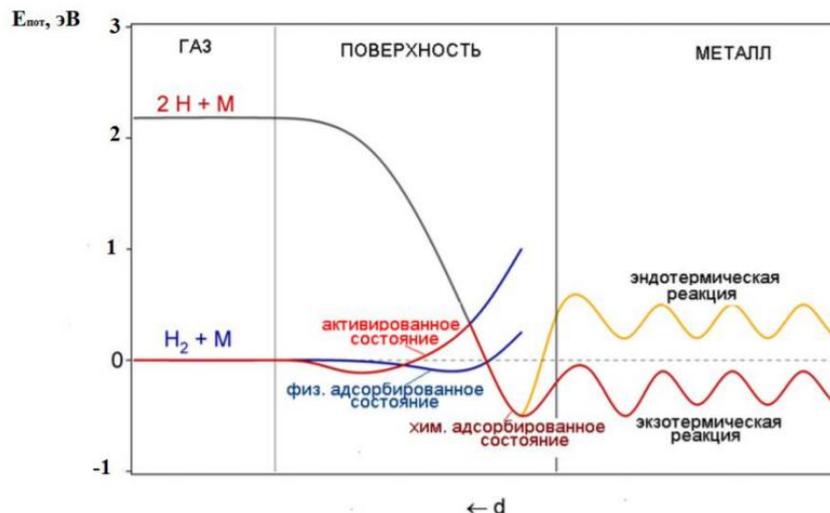


Рисунок 1.2 – Схематическое представление реакций и потенциальной энергии молекулярного водорода, а также реакций и потенциальной энергии атомарного водорода с атомами металла. При физической адсорбции взаимодействие обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. До диффузии в объем  $H_2$  диссоциирует с образованием адсорбированного состояния [13-14].

Поглощение и диффузия водорода в металлах зависят от концентрации растворенного атома и начальной микроструктуры подложки (основного материала), включая размер зерна, границу зерен, границу раздела, угол разориентации, дислокации, тройные соединения и структуры [15,16].

## 1.2 Взаимодействие водорода с Pd, Ni, Ti, Zr.

### 1.2.1 Титан-водород

Титан и титановые сплавы являются металлическими материалами с высокой удельной теплоемкостью, высокой термостойкостью, коррозионной стойкостью и другими превосходными свойствами и имеют широкие

перспективы применения в промышленной области. Фазовая диаграмма системы титан-водород как показано на рис 1.3 [17].

Водород, взаимодействуя с титаном, накапливается в ловушках (вакансия, дислокация), тем самым распределяется в объеме титана неравномерно, при этом образуя твердые насыщенные растворы, далее возникают гидриды.

Кристаллическая решетка  $\alpha$ -Ti представляет собой плотноупакованную гексагональную кристаллическую структуру с октаэдрической порой (O) и тетраэдрической порой (T) по сравнению с большим октаэдрическим (радиус октаэдрической поры составляет приблизительно 0,060 нм [18], тетраэдрическая пора имеет радиус около 0,033 нм [18]). Радиус атома водорода составляет около 0,037 нм [18], занимая октаэдрическую пору, тогда свободная энергия Гиббса решетки  $\alpha$ -Ti ниже и более стабильна.

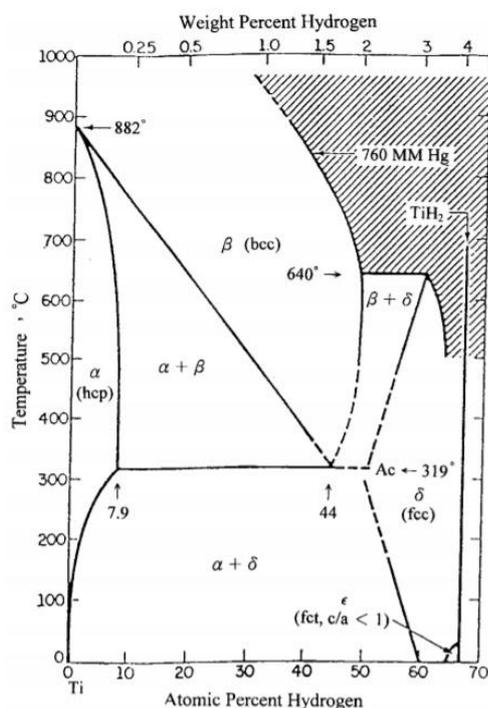


Рис 1.3 Фазовая диаграмма системы титан-водород [17]

Кристаллическая решетка  $\beta$ -Ti представляет собой объемно-центрированную кубическую кристаллическую структуру, а также октаэдрическая пора (O) и тетраэдрическая пора (T). Напротив, радиус октаэдрической поры мал ( радиус октаэдрической поры составляет примерно 0,022 нм [18], радиус тетраэдрической поры составляет

приблизительно 0,042 нм [18]). Радиус атома водорода соответствует радиусу тетраэдрической • поры, а свободная энергия Гиббса меньше в тетраэдрической поре, занимающей решетку  $\beta$ -Ti.

По работе [18] показана путь диффузии водорода в разных фазах титана: атомы водорода диффундирует вдоль пути О-Т-Т-О в решетке  $\alpha$ -Ti, а в решетке  $\beta$ -Ti диффундирует вдоль пути Т-Т. и атомы водорода легче диффундируют в решетке  $\beta$ -Ti, чем в решетке  $\alpha$ -Ti. В титановом сплаве  $\alpha+\beta$  атомы водорода, занимающие тетраэдрическую пустоту  $\beta$ -фазы, будут доминировать в процессе диффузии.

### 1.2.2 Цирконий-водород

В настоящее время известна фазовая диаграмма бинарной системы цирконий–водород, как показано на рис 1.5[19], по состоянию на сегодня принято считать равновесными четыре фазы: твердый раствор водорода в гексагональном плотноупакованном  $\alpha$ -Zr; твердый раствор водорода на основе объемно центрированной кубической высокотемпературной фазы  $\beta$ -Zr; нестехиометрический дигидрид  $\delta$ -ZrH<sub>2-y</sub> с гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешеткой Zr; а также дигидрид  $\varepsilon$ -ZrH<sub>2-x</sub> с тетрагональной (ГЦТ,  $c/a < 1$ ), у которого область гомогенности простирается вплоть до стехиометрического состава ( $x = H/Zr = 2$ )[19, 20, 21].

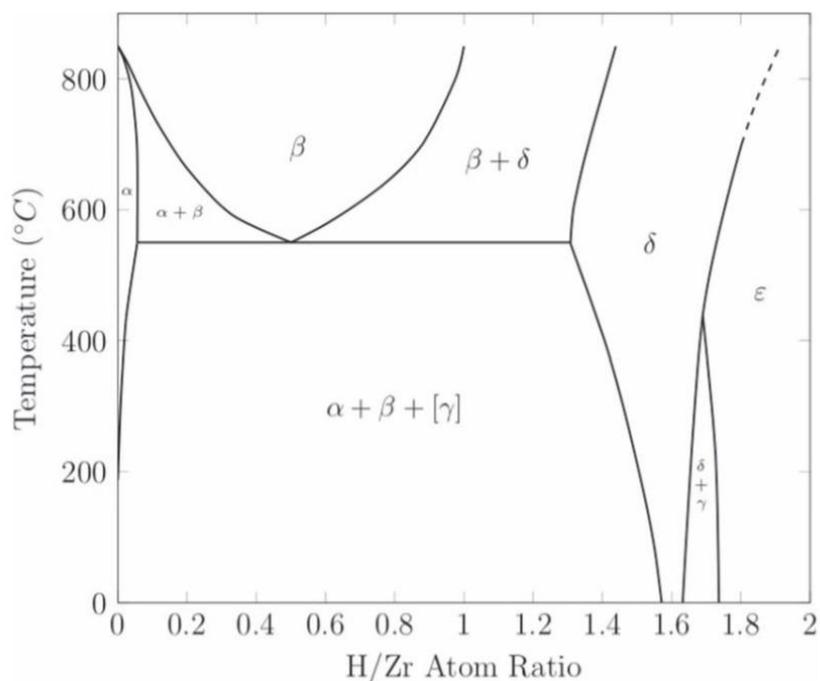


Рис 1.5 Фазовая диаграмма бинарной системы цирконий–водород [19]

Методом нейтронографического исследования установлено, что как в твердом растворе ГПУ-решетки  $\alpha$ -Zr, так и в ОЦК  $\beta$ -Zr, а также в ГЦК (ГЦТ)-гидридах циркония водород занимает только тетраэдрические позиции [23].

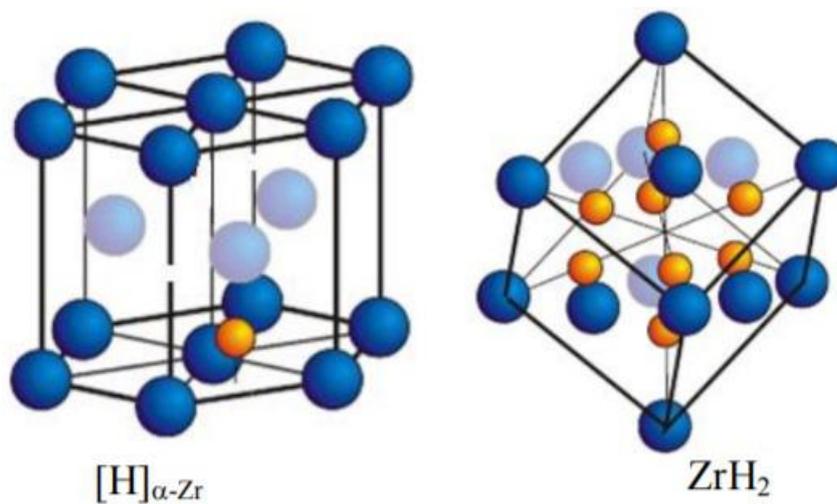


Рис 1.6 Твердый раствор водорода в  $\alpha$ -Zr (слева), дигидрид циркония (справа) [23]

В зависимости от влияния на полиморфные превращения в Zr все легирующие элементы и примеси разделяются на  $\alpha$ - и  $\beta$ -стабилизаторы. Водород относится к очень сильным  $\beta$ -стабилизаторам – с повышением содержания водорода температура превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  уменьшается от 863 °C

для нелегированного Zr до 547 °С при концентрации водорода 6 ат. % в Zr [20, 22, 23].

### 1.2.3 Палладий-водород

Палладий считается уникальным материалом с сильным сродством к водороду благодаря его каталитическим и водородопоглощающим свойствам, и он играет важную роль в водородной экономике [24, 25]. Известна фазовая диаграмма системы палладий-водород, как показано на рис 1.7 [26].

Палладий имеет ГЦК плотноупакованную кристаллическую структуру и эта структура сохраняется при любых концентрациях растворенного в палладии водорода [27]

Палладий может поглощать большое количество H, с концентрацией выше, чем  $H/Pd = 1,1$  (атомное отношение). Если поместить кристалл палладия в атмосферу водорода, то молекулы водорода, попадающие на поверхность палладия, будут диссоциировать на составляющие их атомы. Химически адсорбированные на поверхности металла атомы, как правило, мигрируют из одного междоузлия решетки в другое, таким образом, распределяясь как по поверхности металла, так и в его объём [27, 28].

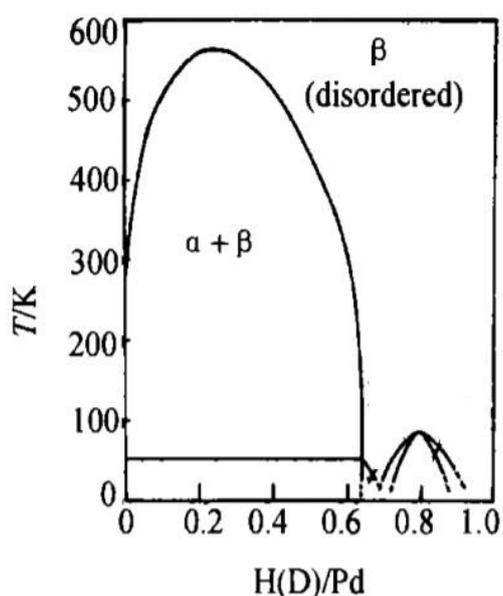


Рис 1.7 фазовая диаграмма системы палладий-водород [26]

Поглощение водорода Pd приводит к образованию двух фаз. При низких концентрациях водорода (твердый раствор) появляется альфа-фаза, тогда как при более высоких концентрациях водорода (гидрид металла) появляется бета-фаза.  $\alpha$ -фаза палладий возникает при низкой концентрации водорода в решетке палладия (до  $H/Pd \sim 0,03$  (атомное отношение)).  $\beta$ -фаза палладий наблюдается при высокой концентрации водорода (выше  $H/Pd \sim 0,60$  (атомное отношение)) [26]. Сообщалось, что концентрации водорода и равновесные давления для образования гидридов Pd уменьшаются с уменьшением размеров наночастиц [26]. В отличие от всех других гидридов (кроме гидрида хрома),  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы имеют одинаковую структуру металлической решетки и состоят из октаэдрически координированных атомов водорода. Другими словами, число доступных мест абсорбции непрерывно увеличивается по мере расширения решетки. Это также причина, по которой водород обладает высокой растворимостью в палладии [29-32].

#### 1.2.4 Никель-водород

В узком диапазоне концентраций смеси водорода и никеля могут образовывать лишь несколько различных структур, с очень разными свойствами. Известна фазовая диаграмма системы никель-водород, как показано на рис 1.8 [33].

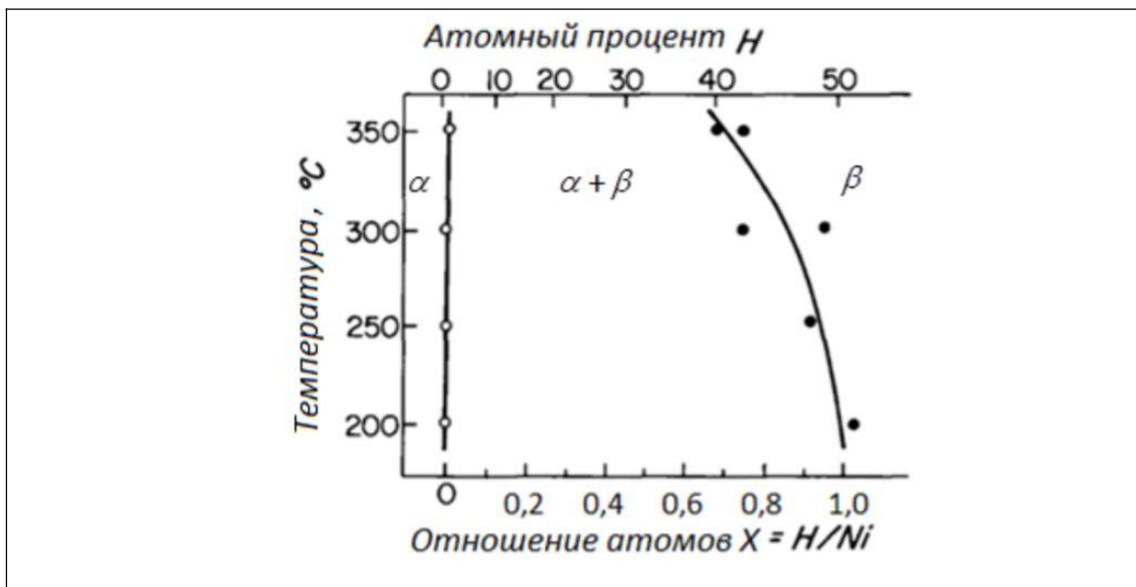


Рис 1.8 Фазовая диаграмма системы никель-водород [33]

При комнатной температуре, наиболее стабильной формой никеля является гранцентрированной кубической (ГЦК) структура  $\alpha$ -никель. Растворимость водорода в никеле значительно выше, чем в других металлах подгруппы железа и меди, и резко увеличивается с повышением температуры. Гидрид формируется при концентрациях водорода в диапазоне от  $X = 0,6 \div 1,0$  (атомное отношение), с наибольшей вероятностью при значениях  $X$  от 0,8 до 0,9 [34-37].

В работе [37, 38, 39] была изучена энергия связи водорода в междоузлиях, никеля в зависимости от его зарядового состояния: положительный ион  $H^+$ , отрицательный ион  $H^-$  и нейтральный атом  $H$ . Энергия связи атома  $H$  в никеле составила в О-поре и Т-поре  $-6,0$  эВ и  $-5,4$  эВ, соответственно. Это означает, что водород предпочитает занимать октаэдрические междоузлия.

## 2. Методы исследования и эксперименты

### 2.1 Методы наводороживания

Процесс взаимодействия водорода с металлами включает в себя ряд последовательных стадий (адсорбцию, абсорбцию, а также диффузию в кристаллической решетке), роль, которых в различных условиях может существенно меняться. Если вся внешняя поверхность образца находится в контакте с водородом и в металле отсутствуют нарушения регулярной кристаллической решетки и ее сплошности (пузыри, поры, вакансии и т.д.), то процессы взаимодействия водорода с металлом при заданных условиях через некоторый промежуток времени завершится равномерным насыщением металла. При этом будет достигнуто равномерное распределение водорода между металлом и окружающей средой [41, 42].

Самым изученным методом по накоплению водорода является, наводороживание из газовой (водородной) атмосферы при высоком давлении

и температуре (метод Сивертса) [41]. Не менее известным способом является электролитическое насыщение металлов и полупроводников водородом (катодное насыщение). Кроме этого, еще бывает способ внедрения водорода из плазмы газового разряда.

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

Традиционным способом насыщения нанесенных покрытий гидридообразующих материалов изотопами водорода является метод Сиверта, при котором насыщение металла водородом осуществляется из газовой фазы под большим давлением при нагреве [41, 42].

Метод Сивертса – основан на непосредственном определении объема газа, поглощенного металлом при известных условиях. Принципиальная схема установки, как показано на рис 2.1 [41], 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.

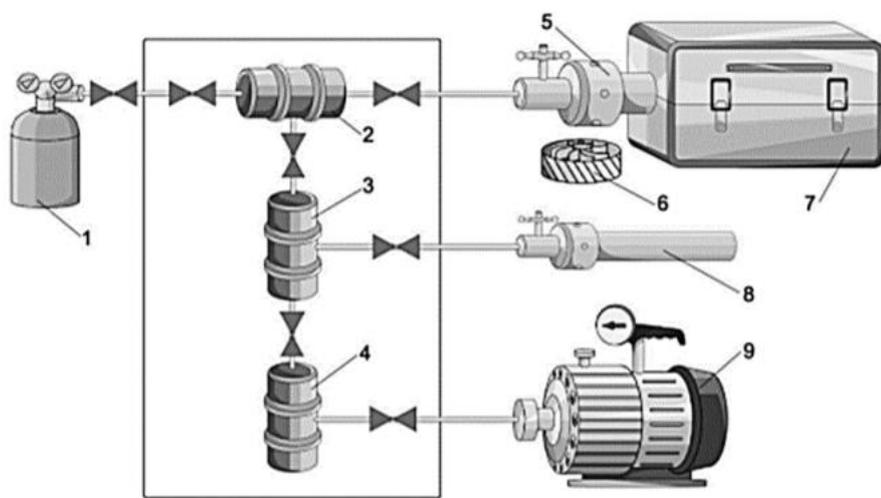


Рис 2.1 схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller»: 1 – генератор водорода; 2, 3, 4 – каналы подачи/откачки

водорода; 5 – большая камера; 6 – вентилятор; 7 – печь; 8 – малая камера; 9 – вакуумный насос. [41]

В подготовленную к опыту реакционную систему впускают измеренное количество газа. Если объем системы и распределение температур в ней известны, то по газовым законам ( $PV=nRT$ ) может быть рассчитано начальное давление в системе. Конечное давление измеряется непосредственно после окончания поглощения. По разности начального и конечного давлений определяется объем поглощенного газа. Конечно, поглощенная концентрация водорода тоже можно определяться по измерению массы начального и конечного образцов [41].

### 2.1.2 Электролитическое насыщение водородом

Наличие процесса разряда ионов водорода представляет собой необходимое условие наводороживания палладии в водных средах.

Установка для насыщения водородом состоит из катода, анода, и электролитической ячейки (рисунок 2.2). Электролит обычно 1М  $D_2SO_4$  ( $H_2SO_4$ ). Образец выступает в качестве катода, под действием электрического поля ионы водорода движутся к катоду и «растворяют» в нём.

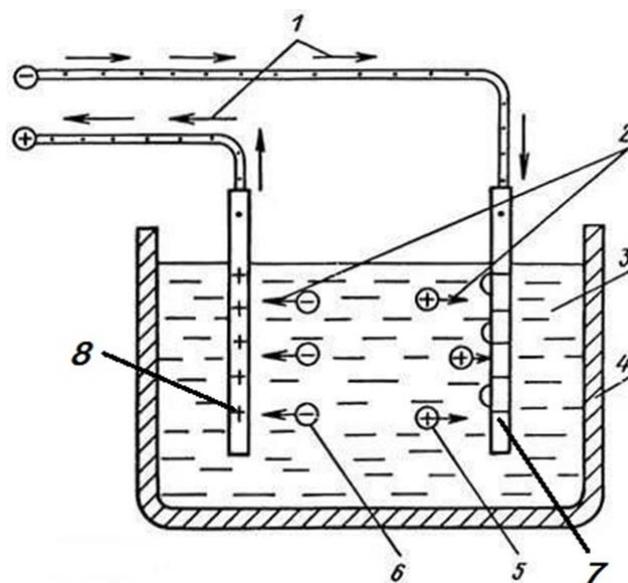


Рисунок 2.2 – Функциональная схема установки для исследования

насыщение водородом: 1 – направление электронов; 2 – направление движущегося ионов; 3 – электролит (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 4 – корпус; 5 – положительные ионы (ионы водорода); 6 – отрицательные ионы; 7 – катод (палладий); 8 – анод [42]

Растворение обусловлено следующими процессами [43]:

- 1) диффузией, связанной с наличием градиента концентрации водорода;
- 2) дрейфом водорода под действием приложенного электрического поля;
- 3) абсорбцией ионов водорода на катод;
- 4) входом ионов водорода в катод.

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

## **2.2 Высоковакуумная установка для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения**

Установка изучения выхода водорода из металлов при термическом нагреве и оплучении, как показано на рис 2.3, содержит высоковакуумную камеру, насосы, устройства нагрева и облучения, образцы электродами, масс-спектрометр и систему регистрации параметров процесса выделения растворенных и адсорбированных атомов и молекул.

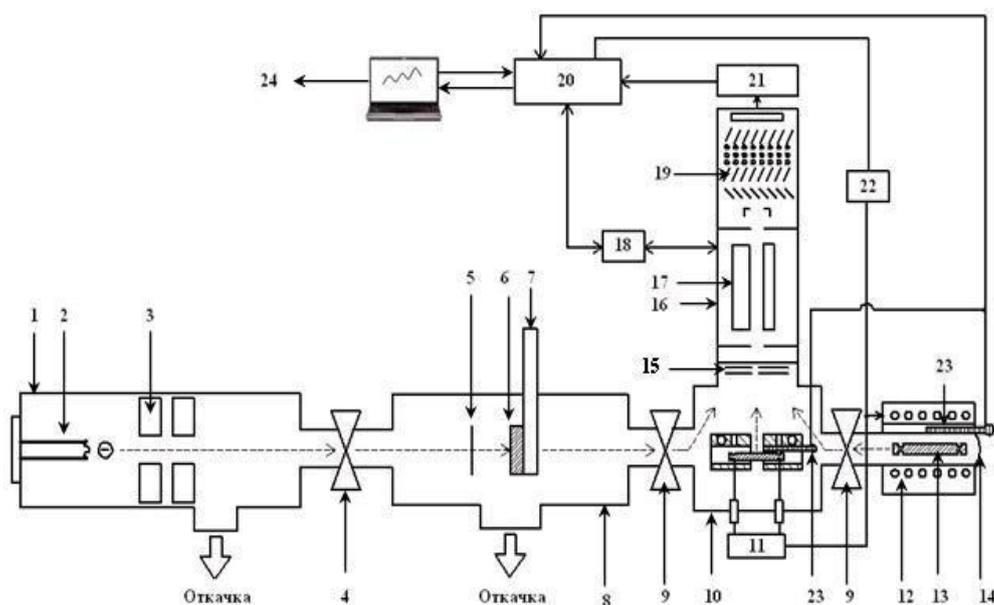


Рисунок 2.3 Функциональная схема установки для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения: 1 – электронная пушка; 2 – катодный блок электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 – высоковакуумный затвор; 5 – флажок (вольфрамовая фольга для измерения тока электронов); 6 – образец для радиационно-стимулированных исследований; 7 – устройство охлаждения образца; 8 – титановая вакуумная камера; 9 – высоковакуумные вентили; 10 – камера высокотемпературного нагрева образца (2000 °С и выше); 11 – блок высокотемпературного нагрева; 12 – внешний нагреватель; 13 – образец низкотемпературного нагрева (до 1000 °С); 14 – камера внешнего нагрева; 15 – ионизатор масс-спектрометра; 16 – масс-спектрометр; 17 – квадрупольный масс-анализатор масс-спектрометра; 18 – блок управления масс-спектрометром; 19 – детектор масс-спектрометра (вторичный электронный умножитель); 20 – система автоматизации; 21 – усилитель сигнала с ВЭУ; 22 – блок внешнего нагрева; 23 – термопары; 24 – компьютер. [44, 45]

Метод термостимулированного газовыделения (ТСГВ) основан на том, что в процессе программируемого нагрева предварительно насыщенных водородом образцов в вакууме происходит ускорение выхода водорода на

поверхность, разрушение старых и образование новых связей водорода на поверхности и десорбция молекул водорода с поверхности. Спектры ТСГВ водорода содержат важную информацию о динамических процессах диффузии, распада гидридов рекомбинации и десорбции водорода.

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

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

Энергия, передаваемая атому или молекуле при столкновении с электроном может значительно превосходить энергию фононов кристаллической решетки и стимулировать десорбцию не только молекул водорода, но атомов и ионов. Тем самым возможна стимуляция выхода водорода из металлов в низкотемпературной области при высоких скоростях нагрева [45].

При нагреве металлического образца в вакууме, то с его поверхности начинает выходить (десорбируется) газ. Этот метод исследования поверхности называется термодесорбционной спектроскопией [45, 47].

По способу нагрева существует два вида десорбции: это тепловая и радиационно-стимулированная. Адсорбированные частицы, обладают определенной энергией связи с поверхностью образца, и скорость их десорбции определяется фактором Больцмана [44, 45]. Нагрев поверхности образца приводит к увеличению скорости десорбции, а десорбированные частицы могут быть обнаружены в газовой фазе при помощи масс-спектрометра. Образец нагревают по заданной программе (температура  $T$  обычно является линейной функцией времени  $t$ :  $T=T_0+\beta t$ ) и масс-спектрометрически измеряется парциальное давление атомов и молекул, исходящих из образца. Когда эксперименты проводятся с использованием четко определенных поверхностей монокристаллических образцов в камере с

ультравысоким вакуумом ( $10^{-9}$ - $10^{-12}$  торр) с непрерывной накачкой, то эту экспериментальную методику часто называют термодесорбционной спектроскопией [44, 45].

### 2.3 Экспериментальные результаты

В этой работе используются образцы (Pd, Ni, Ti, Zr), полученные при применении электролитического насыщения водородом и метода Сиверса. Полученные экспериментальные результаты приведены ниже (рис 2.4 - рис 2.8):

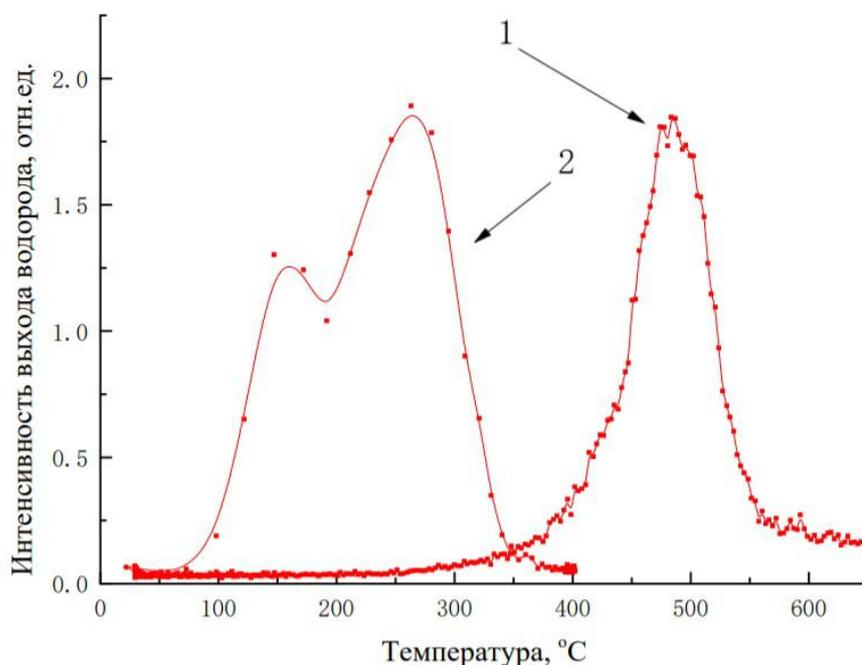


Рис 2.4 Интенсивность выхода водорода из образца Ni с размером  $0,3 \times 10 \times 10$  мм в зависимости от температуры в процессах ТСГВ (1) со скоростью нагрева 1 град/с и РСГВ (2) со скоростью нагрева 10 град/с, насыщение водородом с помощью электрохимического метода ( $H_2SO_4(0,1M)$ ,  $I=0,03A$ ,  $t=20h$ ).

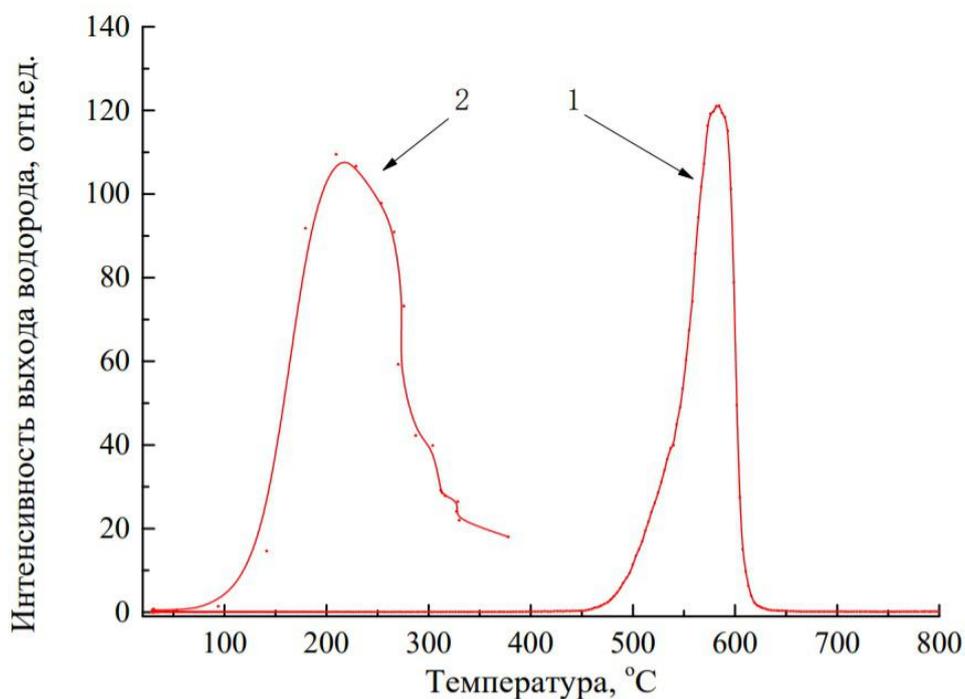


Рис 2.5 Интенсивность выхода водорода из образца Zr с размером 0,05\*10\*10 мм в зависимости от температуры в процессах ТСГВ (1) со скоростью нагрева 1 град/с и РСГВ (2) со скоростью нагрева 10 град/с, насыщение водородом с помощью электрохимического метода ( $H_2SO_4(0,1M)$ ,  $I=0,02A$ ,  $t=48h$ ).

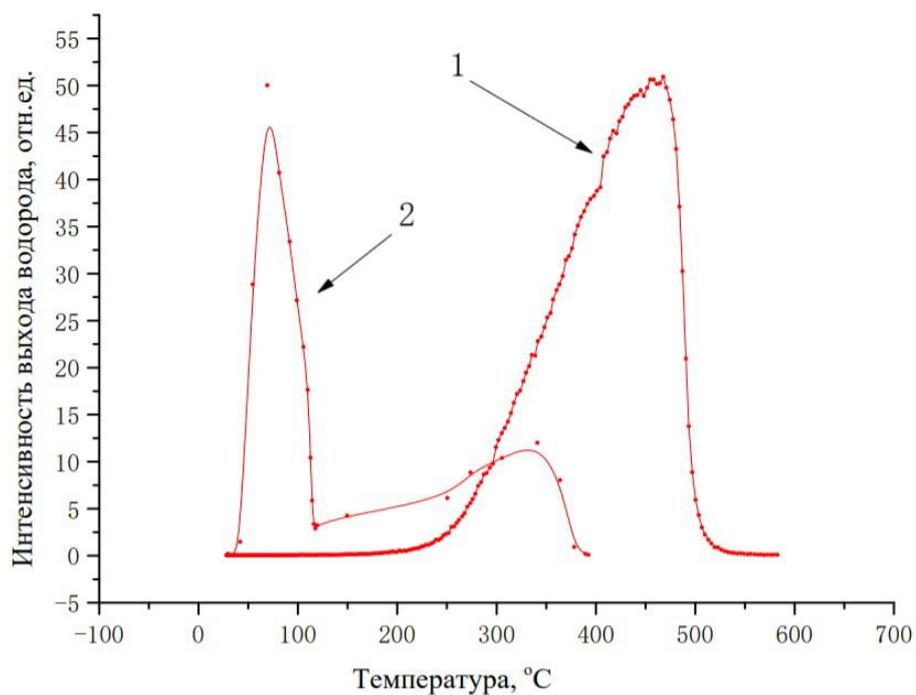
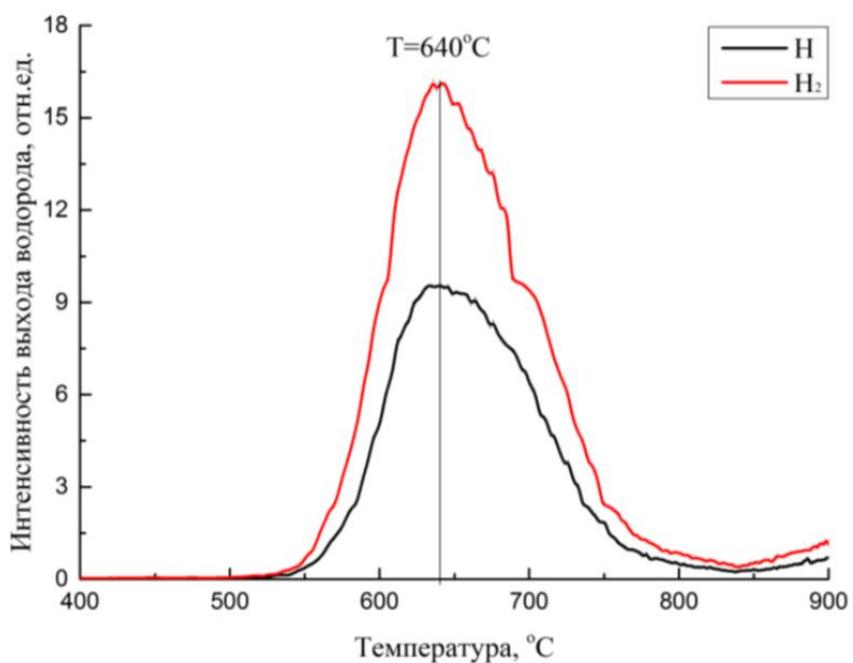
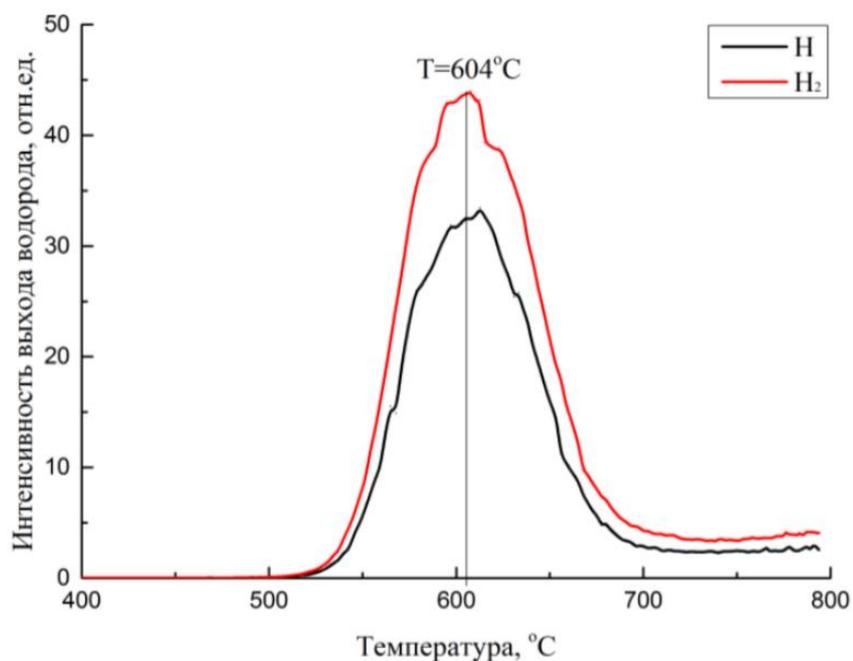


Рис 2.6 Интенсивность выхода водорода из образца Pd с размером 0,05\*10\*10 мм в зависимости от температуры в процессах ТСГВ (1) со скоростью нагрева 1 град/с и РСГВ (2) со скоростью нагрева 10 град/с, насыщение водородом с помощью электрохимического метода ( $H_2SO_4(0,1M)$ ,  $I=0,02A$ ,  $t=48h$ ).

0,2\*10\*10 мм в зависимости от температуры в процессах ТСГВ (1) со скоростью нагрева 1 град/с и РСГВ (2) со скоростью нагрева 15 град/с, насыщение водородом с помощью электрохимического метода ( $H_2SO_4(0,1M)$ ,  $I=0,09A$ ,  $t=20h$ ).



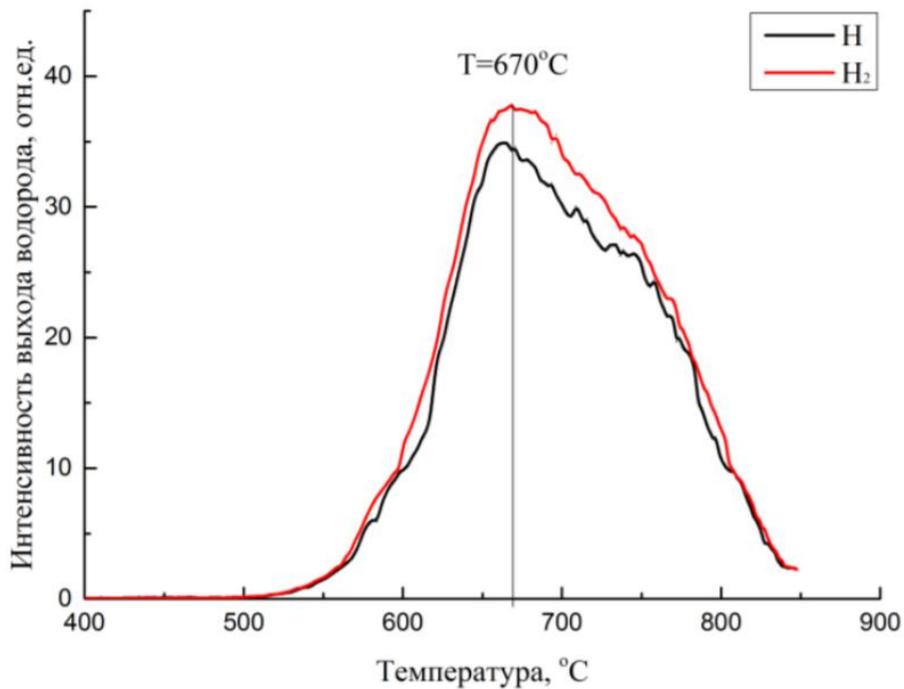
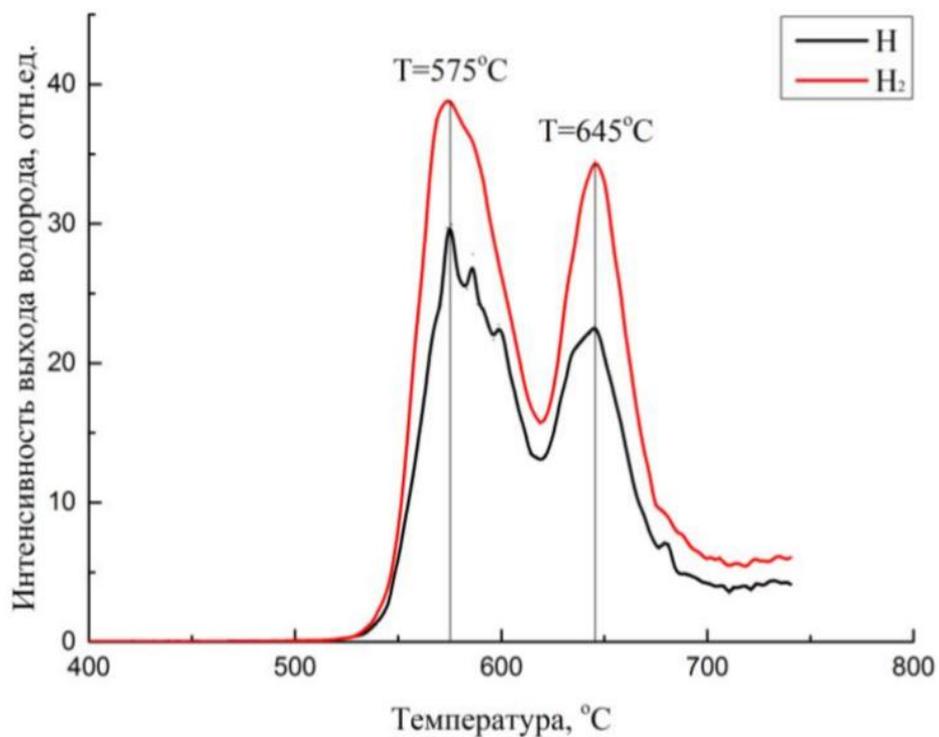


Рис 2.7 Термический выход водорода со скоростью нагрева 1 град/с из Ti при различной толщине пластин :  $d = 0,17, 0,5$  и  $1,05$  мм. (насыщение водородом с помощью электрохимического метода:  $H_2SO_4(1M)$ ;  $t=6h$ ;  $I=0,2A$  ).



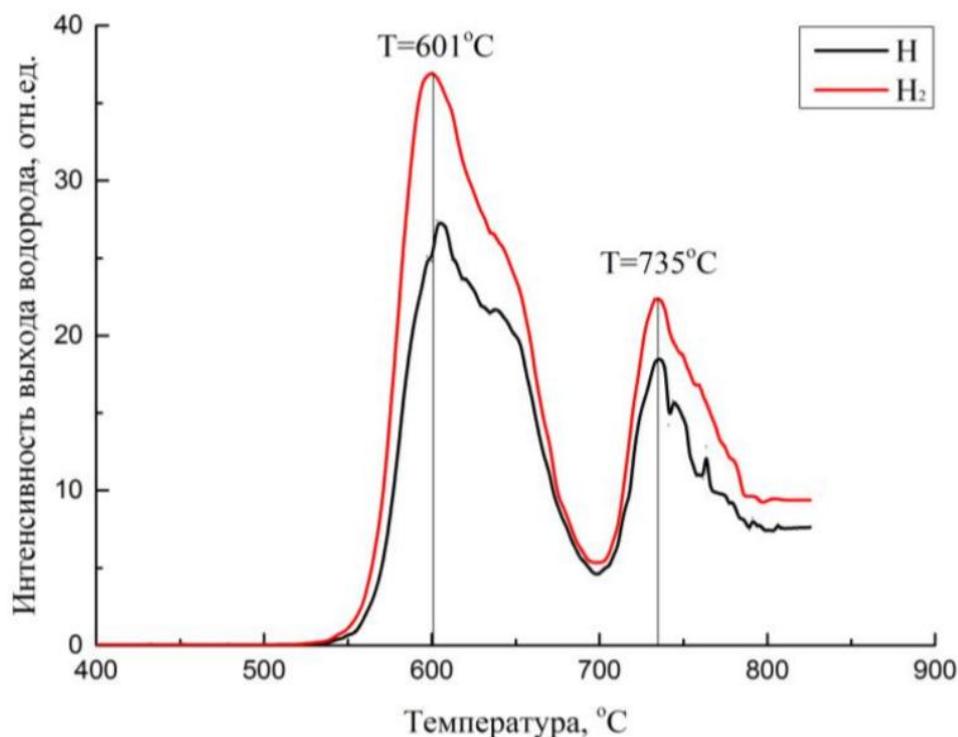


Рис 2.8 Термический выход водорода со скоростью нагрева 1 град/с из  $T_i$  при различных толщинах  $d=0,15\text{мм}$  и  $0,51\text{мм}$  (насыщение водородом методом Сиверса:  $P=2\text{атм}$ ;  $t=20\text{мин}$ ;  $T=600^\circ\text{C}$ ).

### 3. Моделирование термо- и радиационно-стимулированного газовыделения из металлов

#### 3.1 модель процесса термостимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева с учетом рекомбинации атомов и десорбции молекул водорода с поверхности пластины

диффузионную составляющую описать одномерным уравнением диффузии. Координата  $x$  направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат  $x=0$  в центре пластины:

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

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

Где  $T_0$  - исходная температура,  $\beta$  - скорость нагрева (град/с),  $k$  - постоянная Больцмана,  $E_a$  - энергия активации диффузии,  $D_0$  - предэкспоненциальный фактор.

Граничные условия определяются диффузионными потоками атомов водорода с левой и правой стороны металлической пластины  $d$  [45, 46, 47]:

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

Здесь

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

Где  $l_D$  - расстояние диффузионного скачка ( $\sim 1 \text{ \AA}$ );  $\frac{1}{\tau_0} = v_{diff} \sim 10^{13} \text{ c}^{-1}$  - частотный фактор диффузии с учетом энтропии активации, т.е. число попыток в единицу времени частицы совершить перескок с учетом перестройки активированного комплекса,  $\tau$  - среднее время диффузионного скачка,  $\sigma_1, \sigma_2$  - сечения захвата диффузионно выходящих из объема атомов на свободные регулярные центры кристаллической решетки с концентрацией  $N$  ( $< 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) и ударной Ридида-Или рекомбинации диффузионно выходящих из объема атомов с адсорбированными на поверхности атомами водорода с концентрацией  $N_1$ ;  $-N_1 \tau^{-1}$  - обратный поток атомов водорода с поверхности в объем пластины.

Для случая диффузионного выхода атомов водорода из предварительно насыщенной водородом пластины в вакуум главный вклад в плотность потока атомов выходящих из пластины  $j_H \left( \mp \frac{d}{2}, t \right)$  определяется захватом диффундирующих атомов водорода поверхностью  $v_D n \left( \frac{d}{2}, t \right) \sigma_1 N$ . Начальное распределение водорода в пластине  $n(x, t=0) = n_0(x)$ . Поток водорода из сторон пластины задается законом Фика:

$$J_H = -D(t) \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}} + D(t) \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\frac{d}{2}}$$

Выход водорода на поверхность не обязательно сопровождается его десорбцией. Масс-спектрометрические измерения показывают, что водород десорбируется в молекулярной форме, в то время как в объеме металла водород преимущественно находится в атомарной форме или даже отдает своей электрон решетке. Десорбироваться с поверхности в атомарной форме водороду энергетически очень невыгодно. Существенный энергетический выигрыш достигается после рекомбинации атомов водорода на поверхности в молекулу. Минимальный кинетический механизм, описывающий диффузионный выход атомов водорода на поверхность, ударную или диффузионную рекомбинацию атомов и десорбцию молекул включает следующие стадии [45, 46]:



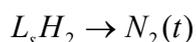
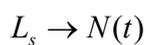
$HL_s \xrightarrow{\tau^{-1}} H + L$  - диффузионный уход атома водорода с поверхности в объем;



$HL_s + HL_s \xrightarrow{k} H_2L_s + L_s$  - диффузионная (Лэнгмюр-Хиншелвуда) рекомбинация атомов;



Над стрелками указаны относительные вероятности  $v_i, \tau^{-1} (c^{-1})$  и скорости ( $cm^2c^{-1}$ ) процессов. Введем обозначения для поверхностных концентраций:



Запишем систему кинетических уравнений, описывающую процессы диффузионного выхода и рекомбинации атомов на поверхности, процессы десорбции атомов и молекул с поверхности в вакуум [45, 46]:

$$\frac{dN_1}{dt} = v_1 N(t) - v_2 N_1(t) - 2kN_1^2(t) - v_{-1} N_1(t) - \frac{N_1(t)}{\tau}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = v_2 N_1(t) + kN_1^2(t) - v_{-3} N_2(t)$$

$$v_1 = \sigma_1 J_H(\pm \frac{d}{2}, t), \quad v_2 = \sigma_2 J_H(\pm \frac{d}{2}, t), \quad \sigma_{1,2} = \sigma_{10,20} \exp(-\frac{E_{1,2}}{kT})$$

$$v_{-1,-3} = v_{-10,-30} \exp(-\frac{E_{-1,-3}}{kT}),$$

Где:  $\sigma_{1,2}$ ,  $E_{1,2}$  -сечения и энергия активации адсорбции и ударной рекомбинации атомов на поверхности,  $v_{-10,-30}$ ,  $E_{-1,-3}$  -частотные факторы и энергии активации десорбции атомов и молекул водорода с поверхности пластины.

Полное число мест адсорбции  $N_0$  на поверхности считается постоянным:

$$N(t) + N_1(t) + N_2(t) = N_0.$$

Возможным проявлением процессов на поверхности может служить десорбция молекул водорода, накопившихся на поверхности в процессе насыщения материала водородом или диффузионного выхода водорода из объема металла при низких температурах, недостаточных для быстрой десорбции молекул. В этом случае в условиях начавшегося линейного нагрева изменение концентрации молекул на поверхности будет описываться кинетическим уравнением первого порядка [45, 46]:

$$\frac{dN_2}{dt} = -v_{-3}(t)N_2(t) = -v_{-30}N_2(t) \exp(-\frac{E_{-3}}{k(T_0 + \beta t)}).$$

Решение уравнения:

$$N_2(t) = N_{20} \exp(-v_{-30} \int_0^t d\tau \exp(-\frac{E_{-3}}{k(T_0 + \beta\tau)})).$$

Плотность потока десорбирующихся молекул:

$$J_H = -v_{-3}N_2(t)$$

Температура и время, соответствующие максимуму термодесорбции в условиях линейного нагрева, определяются из условия  $\frac{\partial J_H}{\partial t} = 0$  [45, 46, 47]:

$$x^2 \exp x = \frac{E_{-3}^2}{k^2 T_{\max}^2} \exp\left(\frac{E_{-3}}{kT_{\max}}\right) = \frac{v_{-30} E_{-3}}{\beta k},$$

$$T_{\max} = T_0 + \beta t_{\max}.$$

Левая часть уравнения, такая же, как и в диффузионном процессе, монотонно растущая функция  $x^2 \exp x$  и максимум температуры газовой выделения будет сдвигаться в высокотемпературную область с увеличением скорости нагрева  $\beta$ , но не будет изменять своего положения с изменением толщины образца  $d$ . Определив величину  $x = \frac{E_{-3}}{kT_{\max}}$  из решения уравнения [45, 46]:

$$x \exp x = \frac{E_{-3}}{kT_{\max}} \exp\left(\frac{E_{-3}}{kT_{\max}}\right) = \frac{v_{-30} T_{\max}}{\beta}$$

Возможно найти энергию активации десорбции молекул водорода по положению максимума кривой термодесорбции в режиме линейного нагрева:

$$E_{-3} = x k T_{\max}.$$

Полученное уравнение для  $x \exp x$  в термодесорбционном процессе отличается от уравнения для диффузионного процесса отсутствием в правой части множитель  $(l_D/d)^2 \ll 1$ . Для образца толщиной  $d \sim 10^{-2}$  см и  $l_D \sim 10^{-8}$  см множитель  $(l_D/d)^2 \sim 10^{-12}$  будет существенно влиять на величину  $x$  и обеспечивать появление в низкотемпературной для диффузионных процессов области на термодесорбционных кривых максимумов с заметно большей энергией активации, чем это характерно для термодиффузионных процессов.

Когда адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности не лимитируют диффузионный выход водорода из металла  $\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0$ , когда водород достигает поверхности изнутри металла, он сразу рекомбинирует, и генерируемые молекулы водорода могут покинуть поверхность металла. Такая ситуация происходит при маленькой энергии активации рекомбинации и десорбции молекулы водорода (ниже энергии активации диффузии) и при

высокой температуре. В этом случае плотность потока десорбирующихся молекул водорода равна:

$$J_H = v_{-3}N_2(t) = v_2N_1(t) + kN_1^2(t).$$

Квазиравновесная концентрация атомов в адсорбционном слое определяется формулой [45, 46, 47]:

$$N_1(t) = \frac{2v_1v_{-3}N_0}{v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3} + (v_{-1} + \frac{1}{\tau})v_{-3} + \sqrt{(v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3} + (v_{-1} + \frac{1}{\tau})v_{-3})^2 + 4N_0kv_1v_{-3}(v_1 + 2v_{-3})}}$$

Если преобладает диффузионный Лэнгмюра-Хиншелвуда механизм рекомбинации атомов на поверхности

$$(v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3} + (v_{-1} + \frac{1}{\tau})v_{-3})^2 \ll 4N_0kv_1v_{-3}(v_1 + 2v_{-3})$$

$$N_1(t) = \sqrt{\frac{v_1N_0}{2k}}$$

$$J_H = kN_1^2(t) = \frac{1}{2} J_H(\pm \frac{d}{2}, t) \sigma_{10} \exp(-\frac{E_1}{k(T_0 + \beta t)}).$$

Если основным является ударный Ридила-Или процесс рекомбинации атомов:

$$(v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3} + (v_{-1} + \frac{1}{\tau})v_{-3})^2 \gg 4N_0kv_1v_{-3}(v_1 + 2v_{-3})$$

$$N_1(t) = \frac{v_1N_0}{(v_1 + v_2)}$$

$$J_H(t) = v_2N_1 = \frac{v_1v_2N_0}{(v_1 + v_2)} \approx J_H(\pm \frac{d}{2}, t) \sigma_{10} \exp(-\frac{E_1}{k(T_0 + \beta t)}).$$

В общих случаях уравнение для определения энергии активации диффузии по температуре максимума термогазовыделения примет вид [45, 46, 47]:

$$x \exp x = \frac{E_a}{kT_{\max}} \exp(\frac{E_a}{kT_{\max}}) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{\beta d^2 (1 + \frac{E_1}{E_a})} = \pi^2 (\frac{l_D}{d})^2 \frac{v_{\text{диф}} T_{\max}}{\beta (1 + \frac{E_1}{E_a})}$$

Получаемые значения  $E_a$  будут примерно на 6% меньше при  $E_a \approx E_1$ , чем без учета захвата атома поверхностью. С учетом процессов образования

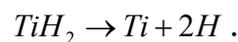
и десорбции образованных молекул, плотность потока молекул с поверхности [45, 46]:

$$J_{H_2} = v_{-3}N_2(t) = v_2N_1(t) = \frac{v_1v_2v_{-3}N_0}{v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3}}.$$

Положение максимума термогазовыделения в общем случае определяется вкладом всех процессов, но основной является стадия в комбинации с подготовительными процессами [45, 46]:

$$\frac{\frac{E_1}{v_1} + \frac{E_2}{v_2} + \frac{E_{-3}}{v_{-3}}}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}} + E_a = \frac{\pi^2 k T_{\max}^2}{d^2 \beta} D_0 \exp\left(\frac{E_a}{k T_{\max}}\right).$$

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



В этом случае каждая точка плоского образца служит источником водорода с производительностью  $\psi(x, t) = 2v(t)f(x, t), (cm^{-3}c^{-1})$ , где  $f(x, t)$  - концентрация  $TiH_2$  в точке с координатой  $x$  в момент времени  $t$  определяется уравнением первого порядка [48, 49]:

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

$$v(t) = v_0 \exp\left(-\frac{E}{k(T_0 + \beta t)}\right).$$

Решением уравнения служит функция [48]:

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

В этом случае концентрация атомов водорода определяется неоднородным уравнением диффузии [48]:

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

С граничными и начальными условиями:

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

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

Решение неоднородного уравнения равно сумме полученного раньше решения однородного уравнения  $n(x, t)$  с ненулевыми начальными условиями  $n(x, t=0) = n_0$  и решения неоднородного уравнения с нулевыми начальными условиями [48, 49]:

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

При равномерном начальном распределении  $\text{TiH}_2$  в объеме образца ( $-d/2 < \xi < +d/2$ ):

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

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

Плотность потока водорода с поверхности пластины ( $x=\pm d/2$ ), обусловленная термическим разложением  $\text{TiH}_2$  и диффузионным выходом водорода равна [48]:

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

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

$$J_{\Sigma H} = \frac{4}{d} n_0 D(t) \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau} + \frac{8}{d} D(t) f_{TiH_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^t d\tau k(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT - \int_0^{\tau} k(T) dT}$$

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

### 3.2 Модель процесса радиационно-стимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева с учетом рекомбинации атомов и десорбции молекул водорода с поверхности пластины

Диффузионную составляющую описать одномерным уравнением диффузии. Координата  $x$  направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат  $x=0$  в центре пластины [45, 46, 47]:

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

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

Где  $T_0$  - исходная температура образца,  $\beta$  - скорость нагрева (град/с).

В этом случае  $w_p = \sqrt{\frac{2n(e^*)^2}{m_p \epsilon_0}}$  - совпадает с плазменной частотой

колебаний изоэнергетических состояний протонов  $w_p$ . При  $n \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  - один протон на один атом образца,  $\hbar w_p \approx 0,2 \text{ эВ}$ , что близко к экспериментальным значениям энергии эффективной миграции водорода в металле при облучении электронами [34, 35]. Выделяющаяся при внешней стимуляции энергия флуктуации электрического поля в объеме  $V$ , содержащим протоны с эффективным зарядом  $+e^* = eZ^*$ , где  $Z^*$  - эффективная валентность водорода в объеме [45, 46, 47].

При решении диффузионного уравнения нужно учесть зависимость

$$\hbar w_p(t) = \hbar \sqrt{\frac{2n(t)(e^*)^2}{m_p \varepsilon_0}} \quad \text{от времени с учетом процессов адсорбции и}$$

рекомбинации атомов водорода и дейтерия на поверхности. Следует учесть, что  $\hbar w_p$  максимально при  $t=0$ , когда максимальна концентрация введенного водорода и дейтерия и в дальнейшем убывает до момента времени:  $k(T_0 + \beta t) \approx \hbar w_p$ . Начиная с этого момента времени ( $n(t)$  меньше  $10^{22-21} \text{ см}^{-3}$ ) следует учесть линейный нагрев образца и возможность появления второго максимума РСГВ.

Граничные условия определяются диффузионными потоками атомов водорода с левой и правой стороны металлической пластины толщиной  $d$  [45, 46, 47]:

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

Здесь

$$D = \frac{l_D^2}{\tau}, \quad v_D = \frac{l_D}{\tau}, \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t) + \hbar w}\right)$$

Где  $l_D$ - расстояние диффузионного скачка ( $\sim 1 \text{ \AA}$ );  $\frac{1}{\tau_0} = v_{diff} \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$  - частотный фактор диффузии с учетом энтропии активации, т.е. число попыток в единицу времени частицы совершить перескок с учетом перестройки активированного комплекса,  $\tau$  - среднее время диффузионного скачка,  $\sigma_1, \sigma_2$  - сечения захвата диффузионно выходящих из объема атомов на свободные регулярные центры кристаллической решетки с концентрацией  $N$  ( $< 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) и ударной Ридида-Или рекомбинации диффузионно выходящих из объема атомов с адсорбированными на поверхности атомами водорода с концентрацией  $N_1$ ;  $-N_1 \tau^{-1}$  - обратный поток атомов водорода с поверхности в объем пластины. Начальное распределение водорода в пластине  $n(x, t=0) = n_0(x)$ .

Параметры взаимодействия водорода с Pd, Ni, Ti, Zr приведены в таблице 3.1 [43-52].

Таблица 3.1. Параметры взаимодействия водорода с металлами

параметр	Pd [24, 26, 27, 31, 53, 54, 55]	Ni [34, 35, 37, 53, 54, 55]	Zr [21-23, 53, 54, 55]	Ti [17, 18, 53, 54, 55]
$D_0, 10^{-3} \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	2,36	5, 4,8, 7,2	3,71, 7,9	5, 10
$E_a, \text{эВ}$	0,23 0,22÷0,39	0,33, 0,41	0,4, 0,46	0,49, 0,53, 0,46
$\frac{1}{\tau_0} = \nu_{\text{диф}}$ , $\text{с}^{-1}$ $10^{13} \text{с}^{-1}$			4,986(T-T) 4,347(T-O)	
$l_D$ (1 Å)	1,684 (O-T-O) ГЦК	1,526 (T-O-T)ГЦК	1,714 (T-T)(ГПУ), 1,667 (T-O)(ГПУ)	1,816 (O-T-O) (α-титан)
$\sigma_{10}, \text{см}^2$	$10^{-16} \div 10^{-15}$			
$\sigma_{20}, \text{см}^2$				
$E_1, \text{эВ}$	0,53, 0,48	0,5	0,4÷0,6	0,92
$E_2, \text{эВ}$	-0,19÷-0,22	≈-2,10		
$E_{-1}, \text{эВ}$	0,9÷1,4	0,87, 0,996	2,84	1,3÷1,4
$E_{-3}, \text{эВ}$	0,9÷1,18	1,0÷1,31	0,2, 0,59	0,38, 0,4
$V_{-10}, \text{с}^{-1}$	$10^{13}$			
$V_{-30}, \text{с}^{-1}$	$10^{13}$			
$K_0,$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	$10^{-14}$			
$E_K, \text{эВ}$	0,1÷0,2			
$V_0, \text{с}^{-1}$	$10^{13}$			

Уровень производительности современных суперкомпьютеров делает применение вероятностных моделей кинетических процессов чрезвычайно актуальным, поскольку, с одной стороны, такие модели адекватно описывают физические явления, в частности, позволяют учесть влияние маловероятных событий, что практически невозможно для других подходов; с другой стороны, они могут быть эффективно реализованы в виде параллельных программ [50].

При проведении численного моделирования, использован метод конечных разностей, который является численным методом решения дифференциальных уравнений, основанный на замене производных разностными схемами. При проведении моделирования использована неявная разностная сетка, как показано на рис 3.1.

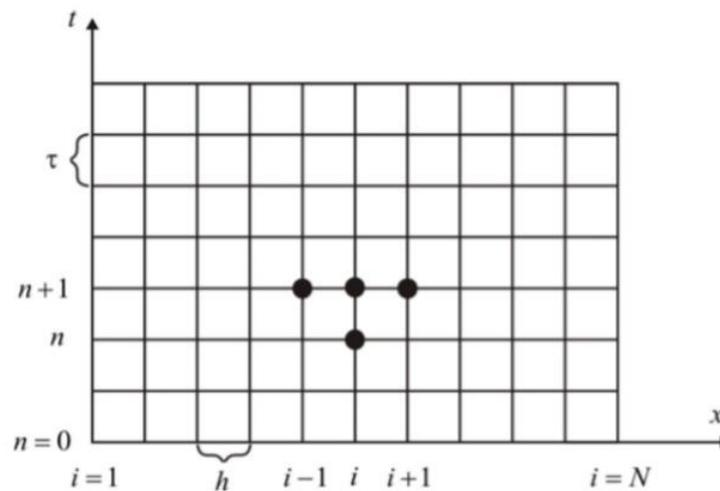


Рис 3.1 Неявная разностная схема [51]

Полный процесс решения уравнения диффузии методом конечных разностей приведен ниже:

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

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

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

$$\frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau a o} = D \frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2}$$

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

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

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

$$\begin{cases} A_i = \frac{D}{h^2} \\ B_i = \frac{2D}{h^2} + \frac{1}{\tau a o} \\ C_i = \frac{D}{h^2} \\ D_i = -\frac{1}{\tau a o} n_i^n \end{cases}$$

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

Учтем левое граничное условие:

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

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}} = \frac{\nu_D}{D} n(-\frac{d}{2}, t) (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{\tau D} \quad (D = \frac{l_D^2}{\tau}, \nu_D = \frac{l_D}{\tau})$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}} = \frac{1}{l_D} n(-\frac{d}{2}, t) (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{l_D^2}$$

$$n_2^{n+1} = n_1^n + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1}$$

$$n_2^{n+1} = n_1^n + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1}$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1}$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} = \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{n_1^{n+1} - n_1^n}{\tau a o} = \frac{1}{l_D} n_1^{n+1} (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{l_D^2}$$

$$\frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2\tau a o D} n_1^{n+1} + \frac{h}{2\tau a o D} n_1^n = \frac{1}{l_D} n_1^{n+1} (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{l_D^2}$$

$$\frac{1}{h} n_2^{n+1} + \frac{h}{2\tau a o D} n_1^n = \left(\frac{1}{h} + \frac{h}{2\tau a o D}\right) n_1^{n+1} + \frac{1}{l_D} n_1^{n+1} (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{l_D^2}$$

$$\begin{aligned}
n_1^{n+1} &= \frac{2\tau\alpha D l_D}{2\tau\alpha D l_D + h^2 l_D + 2\tau\alpha D h(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)} n_2^{n+1} \\
&+ \frac{h^2 l_D}{2\tau\alpha D l_D + h^2 l_D + 2\tau\alpha D h(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)} n_1^n \\
&+ \frac{2\tau\alpha D h N_1}{l_D(2\tau\alpha D l_D + h^2 l_D + 2\tau\alpha D h(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1))} \\
\alpha_1 &= \frac{2\tau\alpha D l_D}{2\tau\alpha D l_D + h^2 l_D + 2\tau\alpha D h(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)} \\
\beta_1 &= \frac{h^2 l_D}{2\tau\alpha D l_D + h^2 l_D + 2\tau\alpha D h(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)} n_1^n \\
&+ \frac{2\tau\alpha D h N_1}{l_D(2\tau\alpha D l_D + h^2 l_D + 2\tau\alpha D h(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1))}
\end{aligned}$$

Учтем правое граничное условие:

$$\begin{aligned}
D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\frac{d}{2}} &= -(\nu_D n(\frac{d}{2}, t)(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{\tau}) \\
\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\frac{d}{2}} &= -\left(\frac{\nu_D}{D} n(\frac{d}{2}, t)(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{\tau D}\right) \quad D = \frac{l_D^2}{\tau}, \nu_D = \frac{l_D}{\tau} \\
\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\frac{d}{2}} &= -\frac{1}{l_D} n(\frac{d}{2}, t)(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) + \frac{N_1}{l_D^2} \\
n_{N-1}^{n+1} &= n_N^n - h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\frac{d}{2}}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=\frac{d}{2}}^{n+1} \\
\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\frac{d}{2}}^{n+1} &= \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=\frac{d}{2}}^{n+1} = \frac{n_N^{n+1} - n_{N-1}^{n+1}}{h} + \frac{h}{2D} \frac{n_N^{n+1} - n_N^n}{\tau\alpha} \\
&= -\frac{1}{l_D} n(\frac{d}{2}, t)(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) + \frac{N_1}{l_D^2} \\
n_{N-1}^{n+1} &= \frac{2\tau\alpha D l_D + h^2 l_D + 2\tau\alpha D h(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)}{2\tau\alpha D l_D} n_N^{n+1} - \left(\frac{h^2}{2\tau\alpha D} n_N^n + \frac{h}{l_D} N_1\right) \\
&\left\{ \begin{aligned} \alpha_{N-1} &= \frac{2\tau\alpha D l_D + 2\tau\alpha D h(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)}{2\tau\alpha D l_D} \\ \beta_{N-1} &= -\left(\frac{h^2}{2\tau\alpha D} n_N^n + \frac{h}{l_D} N_1\right) \end{aligned} \right. \\
n_N^{n+1} &= \alpha_N n_{N+1}^{n+1} + \beta_N \quad n_{N-1}^{n+1} = \alpha_{N-1} n_N^{n+1} + \beta_{N-1} \\
\frac{1}{h} n_N^{n+1} - \frac{1}{h} n_{N-1}^{n+1} + \frac{h}{2\tau\alpha D} n_N^n &= -\frac{1}{l_D} n_N^{n+1}(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) + \frac{N_1}{l_D^2}
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{1}{h} + \frac{h}{2\tau_0 D} + \frac{1}{l_D}(\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)\right)n_n^{n+1} = \frac{1}{h}(\alpha_{N-1}n_N^{n+1} + \beta_{N-1}) + \frac{h}{2\tau_0 D}n_N^n + \frac{N_1}{l_D^2}$$

$$n_N^{n+1} = \frac{2\tau_0 D l_D \beta_{N-1} + h^2 l_D^2 n_N^n + \frac{2\tau_0 D h N_1}{l_D}}{h^2 l_D + 2\tau_0 D h (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) + 2\tau_0 D l_D (1 - \alpha_{N-1})}$$

Потом составляем программу в MATLAB, блок-схема программы показана на рис 3.2.

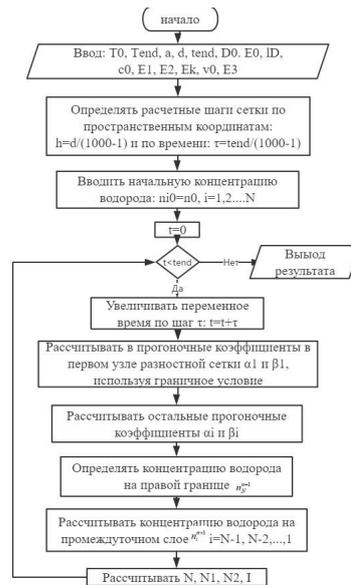


рис 3.2 Блок-схема программы [51]

### 3.4 Проверка программы

Чтобы проверить правильность модели, здесь проведена проверка влияния разных параметров (энергия активации диффузии, толщина образца и энергия активации распада гидрида) при использовании такой модель. Полученные результаты показаны на рис 3.3 -3.4.

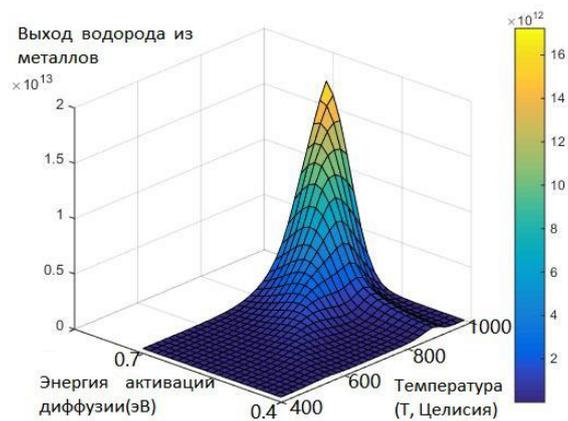


Рис 3.3 Зависимость интенсивности выхода водорода из металлов от температуры и энергии активации диффузии.

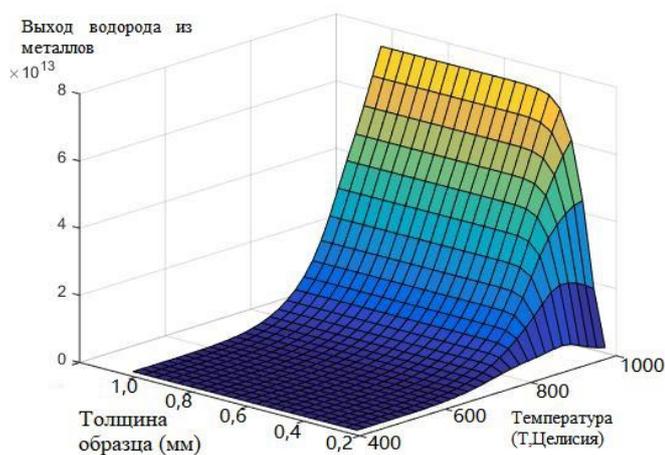


Рис 3.4 Зависимость интенсивности выхода водорода из металлов от толщины образца и температуры.

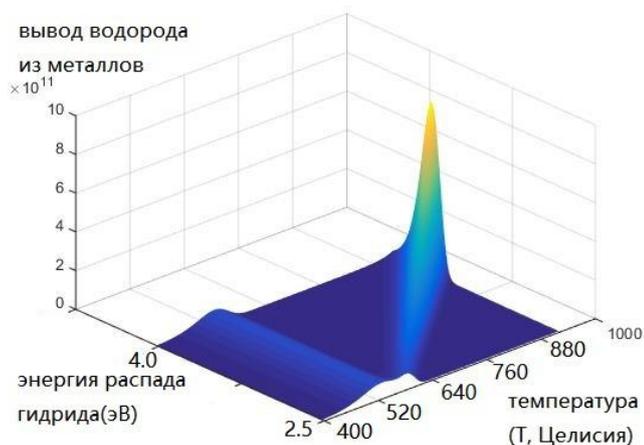


Рис 3.5 Зависимость интенсивности выхода водорода из металлов от температуры и энергии распада гидроксида.

Как показано на рис 3.3 - 3.4, когда соответствующие параметры модели изменяются, аналитический спектр изменяется, как и ожидалось. Можно считать, что используемая аналитическая модель водорода является правильной.

### 3.5 Результаты и обсуждения

При проведении моделирования чтобы выбрать подходящие значения параметры взаимодействия водорода с металлами, в начале Необходимо расчет простого диффузионного выхода и десорбции молекул водорода из металлов при термическом нагреве без учета адсорбционных и рекомбинационных процессов на поверхности. Затем нужен простой расчет интенсивности выхода водорода с поверхности образца при нагреве. Это позволит определиться с выбором энергии активации диффузии, величины коэффициента диффузии, энергией активации десорбции молекул, константой скорости и энергией активации рекомбинации атомов водорода на поверхности по механизму Лэнгмюра-Хиншелвуда.

Энергию активации диффузии можно определить по формуле [45, 46]:

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

Где:  $E_a$  - энергия активации диффузии,  $k$  - постоянная Больцмана,  $D_0$  - предэкспоненциальный фактор,  $\beta$  - скорость нагрева,  $d$  - толщина образца,  $T_{max}$  - температура пика.

После этого надо решить задачу о диффузионном выходе атомов водорода на поверхность образца, рекомбинации атомов H на поверхности в молекулы и их десорбции с полученными константами и корректировкой констант полученных. Далее надо учесть воздействие радиационного пучка

электронов на состояние водородной атмосферы в мсталлах и радиационный разогрев и решить задачу о РСГВ.

Полученные результаты показаны на рис 3.3 - 3.9.

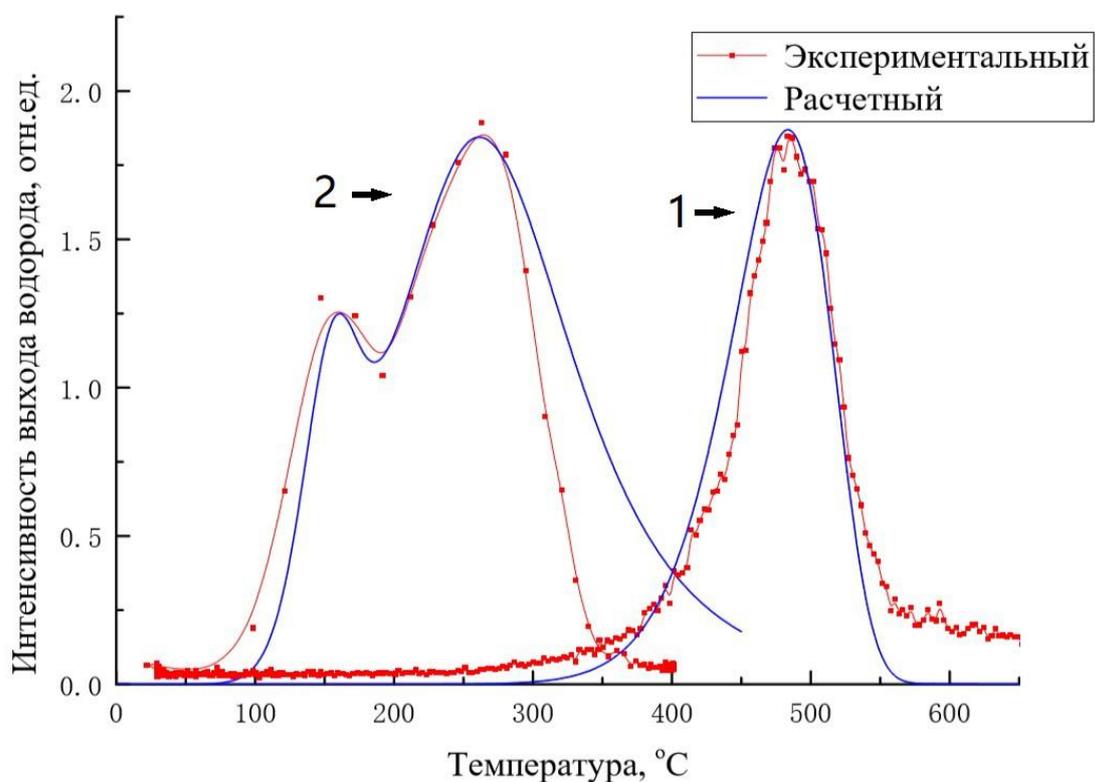


Рис 3.6 Экспериментальные и расчетные результаты по радиационно-стимулированному (2) и термостимулированному (1) выходу водорода из никеля с размером  $0,3 \cdot 10 \cdot 10$  мм. Параметры: (1):  $E_{\text{диф}}=0,33$  эВ,  $D_0=5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_{\text{рек}}=0,37$  эВ,  $E_{\text{дес}}=1,20$  эВ; (2):  $E_{\text{диф}}=0,175$  эВ,  $D_0=5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_{\text{рек}}=0,38$  эВ,  $E_{\text{дес}}=0,60$  эВ

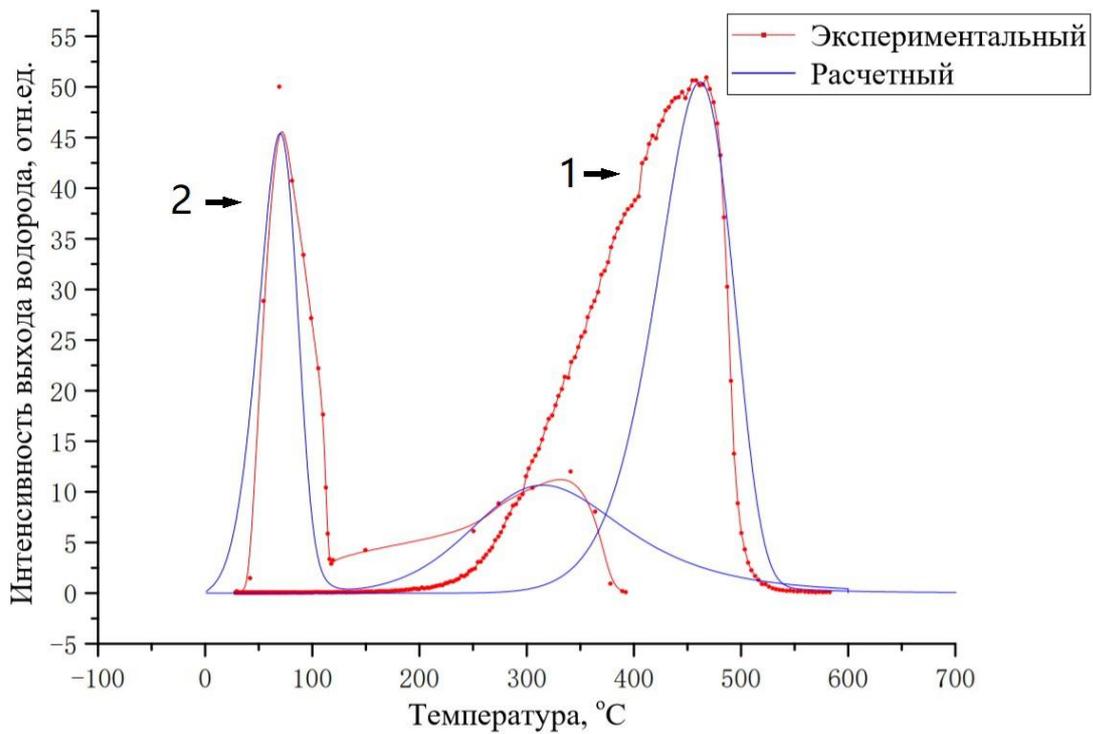


Рис 3.7 Экспериментальные и расчетные результаты по радиационно-стимулированному (2) и термостимулированному (1) выходу водорода из палладия с размером  $0,2 \cdot 10 \cdot 10$  мм. Параметры: (1):  $E_{\text{диф}}=0,24$  эВ,  $D_0=2,36 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_{\text{рек}}=0,50$  эВ,  $E_{\text{дес}}=1,25$  эВ; (2):  $E_{\text{диф}}=0,15$  эВ,  $D_0=2,36 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_{\text{рек}}=0,27$  эВ,  $E_{\text{дес}}=0,52$  эВ.

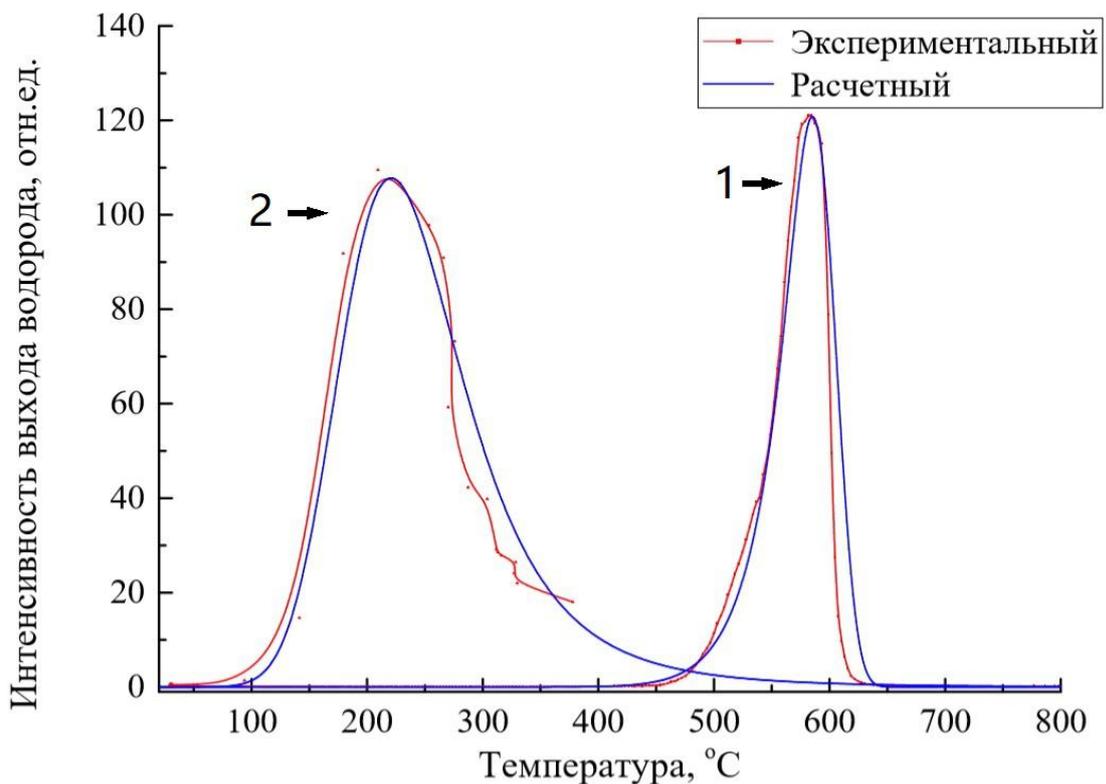


Рис 3.8 Экспериментальные и расчетные результаты по радиационно-стимулированному (2) и термостимулированному (1) выходу водорода из циркония с размером  $0,05 \cdot 10 \cdot 10$  мм. Параметры: (1):  $E_{\text{диф}}=0,43$  эВ,  $D_0=3,71 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_{\text{рек}}=0,32$  эВ,  $E_{\text{дес}}=0,82$  эВ; (2):  $E_{\text{диф}}=0,30$  эВ,  $D_0=3,71 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_{\text{рек}}=0,32$  эВ,  $E_{\text{дес}}=0,44$  эВ

При сравнении полученных результатов, как показано на рис 3.6-рис 3.8, наблюдается то, что при радиационно-стимулированном выходе водорода положения пиков двигаются в низкотемпературную область относительно термостимулированного выхода водорода из металлов. Это позволяет доказать то, что облучение вызывает интенсивную миграцию, ускоренную диффузию и выход водорода. Причина заключается в том, что при облучении происходит изменение коэффициента диффузии, изменение скорости фазовых переходов, релаксация механических напряжений, влияние облучения на процессы рекристаллизации в металлах и сплавах [45].

Кроме этого, на рис 3.4 - 3.6 тоже показана степень влияния облучения на выход водорода из металлов. Из полученных расчетных результатов следует, что при нагреве образца электронным пучком десорбция водорода

происходит с эффективной энергией активации в 1,5-2 раза меньшей, чем при ТСГВ, это совпадает с известной теорией [45, 46,].

Из сравнения рис.3.6 и рис.3.7 следует, что при радиационно-стимулированном выходе водорода наблюдается два пика. Причина заключается в том, что при облучении эффективная температура включает неравновесную составляющую [45, 47]:  $T_{эфф}=T_0+\beta t \rightarrow T_{эфф}= \hbar w_p / \kappa + T_0 + \beta t$ ,

здесь  $w_p = \sqrt{\frac{2n(e^*)^2}{m_p \epsilon_0}}$ .

Как показано на рис.3.10, сначала благодаря высокой концентрации водорода внутри образца, эффективная температура высокая, затем, по мере выхода водорода из образца концентрация водорода быстро уменьшается, что приводит к снижению эффективной температуры. Но при повышении фактической температуры скорость выхода водорода снова увеличивается.

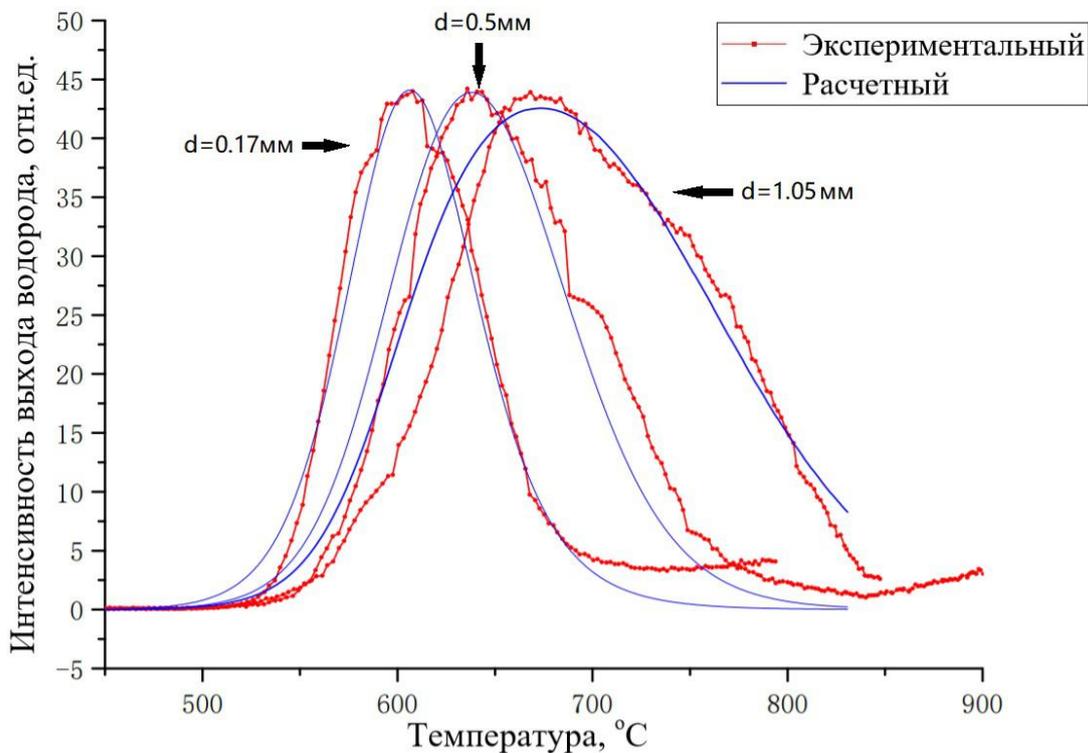


Рис 3.9 Термический выход водорода из титана с разными толщинами

при использовании граничного условия  $D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = K_0 \exp\left(-\frac{E_{рек}}{kT}\right) n(0, t)^2$ .

Параметры:  $E_{\text{диф}}=0,55$  эВ,  $D_0=10 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_{\text{рек}}=3,0$  эВ,  $K_0=8 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с.

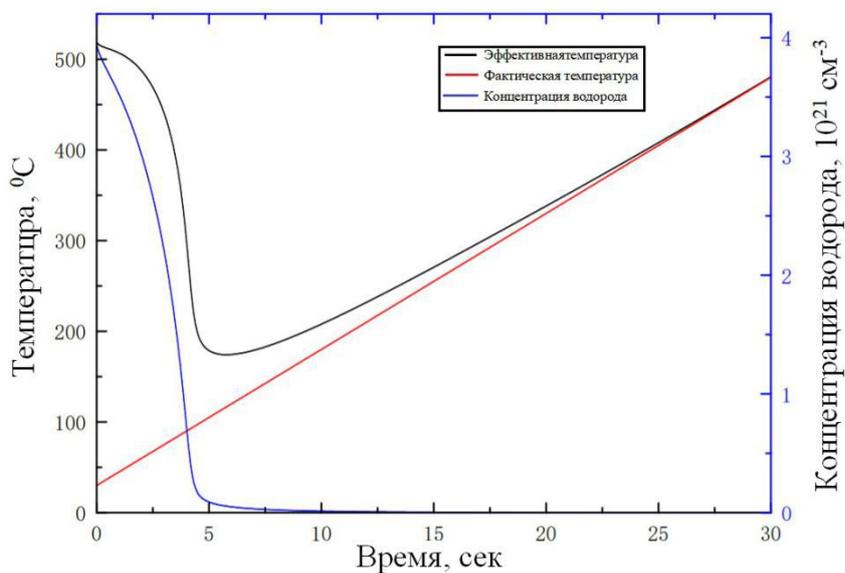


Рис 3.10 Эффективная температура при радиационно-стимулированном выходе водорода из палладия.

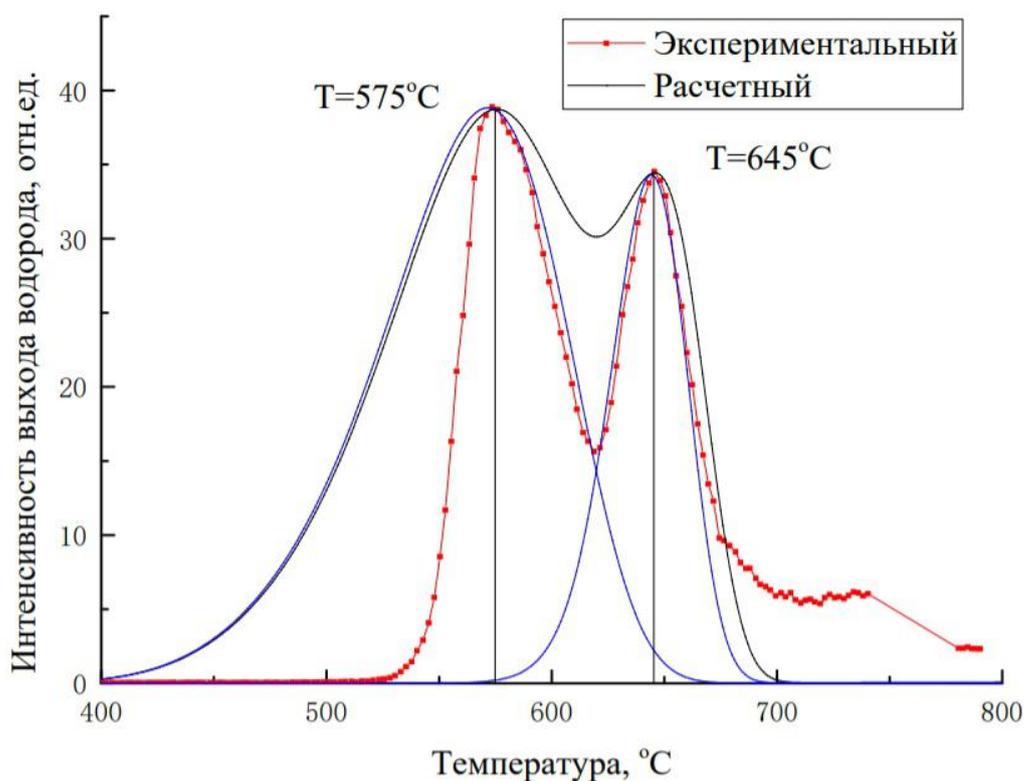


Рис 3.11 Термический выход водорода из титана при толщине

$d=0,15\text{мм}$ . Параметры:  $E_{\text{диф}}=0,55\text{ эВ}$ ,  $D_0=10\cdot 10^{-3}\text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_{\text{распад}}=2,6\text{ эВ}$ ,  
 $E_{\text{дес}}=1,45\text{ эВ}$ .

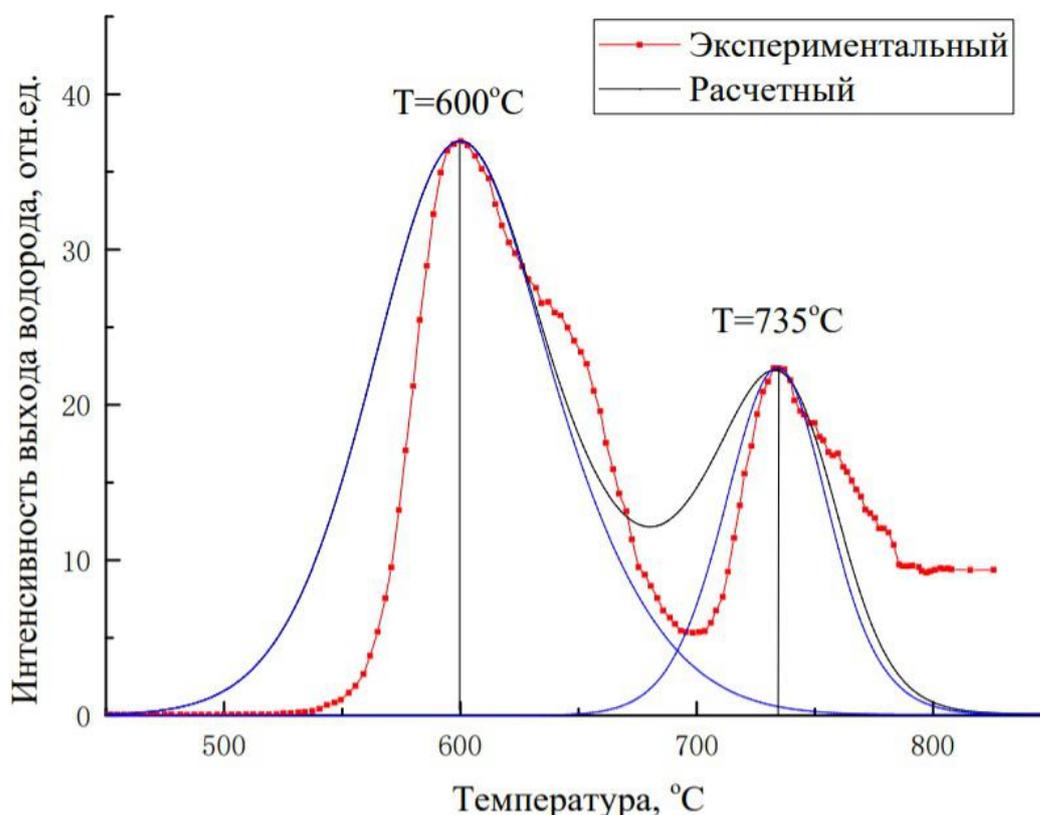


Рис 3.12 Термический выход водорода из титана при толщине  $d=0,51\text{мм}$ . Параметры:  $E_{\text{диф}}=0,55\text{ эВ}$ ,  $D_0=10\cdot 10^{-3}\text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_{\text{распад}}=2,85\text{ эВ}$ ,  $E_{\text{дес}}=1,42\text{ эВ}$ .

На рис 3.11 и 3.12 показана ситуация выхода водорода из титана при наличии гидроксида. Первый пик появился из-за диффузии водорода из твердого раствора, а второй пик возникал из-за распада гидроксида. Полученные расчетные результаты - это соединение двух частей. Чтобы проверить правильность используемых параметров, здесь проведен теоретический расчет. Для первого пика, можно определить энергию активации диффузии по формуле [45, 46]:

$$\frac{E_a}{kT_{\text{max}}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_{\text{max}}}\right) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\text{max}}}{d^2 \beta}$$

Из-за того, что такое уравнение только выполняется при граничном условии  $n(d/2,t)=0$ , а для титана лучшее граничное условие:

$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = K_0 \exp\left(-\frac{E_{pek}}{kT}\right) n(0,t)^2$ , как показано на рис 3.9. Поэтому выводит маленькая разница.

Как выше показанно, концентрация водорода, образованная из-за распада гидрида, можно определить по формуле:

$$\psi(x,t) = 2v(t)f(x,t)$$

И энергию распада гидрида описана:

$$\frac{d\psi(x,t)}{dt} = 0 \rightarrow \frac{E_{распад} * \beta}{kT_{max}^2} = v_0 \exp\left(-\frac{E_{распад}}{kT_{max}}\right).$$

Используемые параметры при проведении моделирования хорошо совпадают с этим уравнением.

## Приложение

Программа в MATLAB:

```
options={'Начальная температура (T0, Цельсия)', 'Максимальная температура (T_end, Цельсия)', 'Величина a=0,5-10 (T=T0+a*t) (Цельсия/с)', 'Толщина металла (d, мм)', 'Время (t_end, с)', 'Коэффициент диффузии (D0, 10^-3 см^2/с)', 'Энергия активации диффузии атома Н в металле (E0, эВ)', 'Длина диффузионного скачка (ld, 10^-6 см)', 'Плотность водорода (rho, 10^-4 г/см^3)', 'Энергия активации адсорбции атома Н на поверхности (E1, эВ)', 'Энергия активации ударном рекомбинации атома Н на поверхности (E2, эВ)', 'Энергия активации диффузионной рекомбинации атомов Н на поверхности (Ek, эВ)', 'Относительная вероятность десорбции (v0, 10^7 с^-1)', 'Энергия активации десорбции молекулы Н2 с поверхности (q+E, эВ)', 'F0', 'k0', 'Ea'};
```

```
topic='setting';
```

```
lines=1;
```

```
def={'a','b','c','d','e','f','g','h','i','j','k','l','m','n','o','p','w'};
```

```
h=inputdlg(options,topic,lines,def);
```

```
T0=273+eval(h{1});
```

```
T_end=273+eval(h{2});
```

```
Y=eval(h{3});
L=0.1*eval(h{4});
t_end=eval(h{5});
D0=0.001*eval(h{6});
E=eval(h{7});
ld=1e-8*eval(h{8});
C0=1e21*eval(h{9});
E1=eval(h{10});
E2=eval(h{11});
Ek=eval(h{12});
v0=1e7*eval(h{13});
qE=eval(h{14});
F0=1e21*eval(h{15});
k0=1e13*eval(h{16});
Ea=eval(h{17});
N=1000;
M=1000;
h=L/(N-1);
tao=t_end/(M-1);
t=0;
C=ones(N,1);
T1=ones(M,1);
A=ones(N-1,1);
B=ones(N-1,1);
C1=ones(N-1,1);
F=ones(N-1,1);
alfa=ones(N-1,1);
beta=ones(N-1,1);
I=ones(M,1);
U=ones(M,1);
b=1;
n1=10000000000;
n2=0;
jinfen=0;
for a=1:N
```

```

C(a)=C0;
end
while t<t_end
    t=t+tao;
    T=T0+Y*t;
    if T>=T_end
        T=T_end;
    end
    D=D0*exp(-E/(8.62*0.00001*T));
    eb1=1e-16*exp(-E1/(8.62*0.00001*T));
    eb2=1e-16*exp(-E2/(8.62*0.00001*T));
    ke=1e-11*exp(-Ek/(8.62*0.00001*T));
    n0=1e15;
    n=n0-n1-n2;
    k=k0*exp(-Ea/(8.62*0.00001*T));
    jinfen=jinfen+k*tao;
    fai=2*k*F0*exp(-jinfen);
    alfa(1)=2*D*tao/(h^2+2*D*tao*(1+h/ld));
    beta(1)=h^2*C(N)/(h^2+2*D*tao*(1+h/ld));
    for a=2:N-1
        A(a)=D/h^2;
        B(a)=2*D/h^2+1/tao;
        C1(a)=D/h^2;
        F(a)=-C(a)/tao-fai;
        alfa(a)=A(a)/(B(a)-C1(a)*alfa(a-1));
        beta(a)=(C1(a)*beta(a-1)-F(a))/(B(a)-C1(a)*alfa(a-1));
    end
    C(N)=(h^2*C(N)+2*D*tao*beta(N-1))/(h^2+2*D*tao*(h/ld+1-alfa(N-1)));
    c=N-1;
    while c>1
        C(c)=alfa(c)*C(c+1)+beta(c);
        c=c-1;
    end
    n1=n1+tao*(C(N)*D/ld)*eb1*n-tao*ke*n1^2;
    v1=tao*v0*exp(-qE/(8.62*0.00001*T));

```

```

if v1>=1
    v1=1;
end
n2=n2+tao*ke*n1^2+tao*(C(N)*D/ld)*eb2*n1-v1*n2;
I(b)=v1*n2/tao;
T1(b)=T-273;
b=b+1;
end;
plot(T1, I);
set(gca, 'XLim',[0 T_end]);
xlabel('Температура (Т, Цельсия)');
ylabel('Выход водорода из металла');

```

## Заключение

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

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

2. Проанализированы, полученные экспериментальные зависимости термостимулированного выхода водорода из предварительно насыщенных водородом металлов Pd, Ni, Ti, Zr методом Сивертса, электролитически и из водородной плазмы в безэлектродном вч разряде в режиме линейного нагрева и облучения электронами;

3. Проанализированы экспериментальные результаты по термостимулированному выходу (ТСГВ) и радиационно-стимулированному выходу (РСГВ) водорода из Pd, Ni, Ti, Zr;

4. В «МАТЛАБ» методом конечных разностей написана программы, с помощью которой получены численные результаты выхода водорода из Pd, Ni, Ti, Zr. И сравнены численные и экспериментальные результаты.

### Список литературы

1. Рахманкулов М.М. Металлургия стратегических металлов и сплавов. – М.: Теплотехник, 2008. – 504 с.
2. Гуляев А.П. Гуляев А.А. Материаловедение: Учебник для вузов. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ИД Альянс, 2012 . – 644 с. (515).
3. Суранов Г.И. Монография. Водород: разрушение, изнашивание, смазка деталей машин. – Ухта: УГТУ, 2015. – 224.
4. Спиридонова Т.И., Бакулин А.В., Кулькова С.Е. Взаимодействие водорода с примесями в металлах IVB группы. Журнал: Физика твердого тела, 2015, том 57, вып 10.
5. Мутылина И.Н. Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе: учебно-методический комплекс. – М.: Проспект, 2016. – 160 с.
6. Axel Groß. Hydrogen on metal surfaces: Forever young./ Surface Science 606 (2012) 690–691.
7. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М.: Металлургия, 1985. – 217 с.
8. Водород в металлах: В 2-х т.: Пер. с англ./Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькиля. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. Прикладные аспекты. – 1981. – 430 с.
9. Ю.М. Коротеев 1,2 , О.В. Гимранова1 , И.П. Чернов 1. Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов. Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 5.
10. R. Kirchheim and A. Pundt. Hydrogen in Metals. 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.
11. Zuttel A. Materials for hydrogen storage // Materials Today. 2003, vol. 6,

№9, p. 24-33.

12. 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.

13. A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach. Hydrogen as a future energy carrier. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.

14. Zuttel A., Borgschulte A., and Schlapbach L. Hydrogen as a future energy carrier. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.

15. Khoda-Bakhsh R., Ross D.K. Determination of the hydrogen site occupation in the  $\alpha$  phase of zirconium hydride and in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – Vol. 12. – №1. – P. 15 – 24.

16. Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Потенциалы межатомного взаимодействия в системах Pd-H и Ni-H. Алтайский государственный технический университет им И.И. Ползунова, г. Барнаул. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2011. Том 13, №3.

17. M. -S. Yeh and J. -H. Huang. Hydrogen embrittlement in titanium alloys. Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol.10, No.3, PP. 146~159 (1996).

18. LIU Song, WANG Yin-gang. First-principles of hydrogen diffusion mechanism in titanium crystals . / The Chinese Journal of Nonferrous Metals (2015).

19. Manura Liyanage, Ronald Miller and RKND Rajapakse. Multiscale approach for determining hydrogen diffusivity in zirconium. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 26 (2018) 085002 (20pp).

20. Peng Zhang, Shuang-Xi Wang. First-principles study of H<sub>2</sub> adsorption and dissociation on Zr(0001)// Journal of Nuclear Materials. – 2011. Vol. 418, P.159-164.

21. M. Christensen, W. Wolf. Effect of alloying elements on the properties of Zr and the Zr-H system// Journal of Nuclear Materials. – 2014. Vol. 445, P.

241-250.

22. .П. Черняева, А.В. Остапов//ВОДОРОД В ЦИРКОНИИ Часть 1.

23. Т.П. Черняева, А.В. Остапов. Водород в цирконии: часть 2 состояние и динамика водорода в цирконии. ISSN 1562-6016. ВАНТ. 2014. №2(90).

24. X. W. Zhou, T. W. Heo, B. C. Wood. Temperature- and concentration-dependent hydrogen diffusivity in palladium from statistically averaged molecular dynamics simulations// Scripta Materialia. – 2018. Vol. 149, P. 103-107.

25. Ю.М. Коротеев, О.В. Гимранова, И.П. Чернов 1. Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов. Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 5.

26. Tang Tao, Lu Guangda. Physical and Chemical Properties for Palladium-Hydrogen System. China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621907, China.

27. X. W. Zhou. An embedded-atom method interatomic potential for Pd–H alloys//Journal of Materials Research. – 2008.

28. R. David. Hydrogen-gas sensors based on graphene functionalized palladium nanoparticles//Impedance response as a valuable sensor. - 2015.

29. A. Ulrestad, M. Welland. Avalanching strain dynamics during the hydrating phase transformation in individual Pd nanoparticles// Nature communications. – 2015.

30. C. Torun, F. Hayee. Defect visualization of hydrogen absorption dynamics in individual Pd nanoparticles// Nature communications. – 2017.

31. Linda L. Jewell, Burtron H. Davis. Review of absorption and adsorption in the hydrogen – palladium system. Applied Catalysis A: General 310 (2006) 1 – 15.

32. Suresh K. Konda and Aicheng Chen. Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage//Materials Today Volume 19, Number 2 March 2016.

33. Антонов В.Е. Фазовые Т-Р диаграммы систем Ni-D и Ni-H при

температурах до 375°C и давлениях до 20 кбар / В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, Е.Г. Понятовский // Докл. Акад. Наук СССР. – 1977. – Т.233, №6. – С. 1114-1117

34. J. Li, A. Oudriss, A. Metsue, J. Bouhattate, X. Feaugas Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion// Nature communications. – 2017. P. 4504.

35. Y. Cao, H.L. Li, J.A. Szpunar, W.T. Shmayda. Effects of textures on hydrogen diffusion in nickel// Mater Sci Forum. – 2002. Vol. 408 P. 1139-1144.

36. Денисов Е.А., Компаниец Т.Н., Юхимчук А.А. Водород и гелий в никеле и стали. Журнал: Журнал технической физики, 2013, том 83, вып.6.

37. A.M. Brass, A. Chanfreau. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel//Acta Mater. – 1996. Vol. 44, P. 3823-3831.

38. K. Christmann//Adsorption of Hydrogen on a Nickel (100) Surface//Z. Naturforsch. 34a, 22-2 9 (1979); received July 4, 1978.

39. S. Amaya-Roncancio , A.A. García Blanco, D.H. Linares, K. Sapag//DFT study of hydrogen adsorption on Ni/graphene//Applied Surface Science 447 (2018) 254–260.

40. E. Torres, J. Pencer, D.D. Radford//Atomistic simulation study of the hydrogen diffusion in nickel//Computational Materials Science 152 (2018) 374–380.

41. Д.А. Карпов, В.Н. Литуновский. водородная энергетика: хранение водорода в связанном состоянии//СПб. АО “НИИЭФА”, 2016, 94 с., с илл.

42. 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.

43. Радиационный нагрев: [Электронный ресурс] // helios quartz - Режим доступа: <https://www.heliosquartz.com/prodotti/tecnologia-ir/?lang=zh-hans#>

44. E. Wicke, H. Brodowsky G. Alefeld, J. Voelkl (Eds.), Hydrogen in

Metals II, Springer-Verlag, Berlin (1978), p. 73.

45. Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Кренинг М., Баумбах Х. Радиационностимулированный выход водорода из металлов. Томск: Изд-во Том ун-та, 2000.

46. Yu.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov. Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation// Vacuum. – 2016. Vol. 131.P. 73-80.

47. Тюрин Ю. И., Чернов И. П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле – ISBN 5–283–03186–1 –2000 –P.213-234.

48. Ю.В. Заика, Н.И. Родченкова. Моделирование высокотемпературного пика тдс-спектра дегидрирования. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ//2006 год, том 18, номер 4, стр. 100-112.

49. А.В. Янилкин. Моделирование диффузии водорода в гидриде циркония на основе метода квантовой молекулярной динамики. Журнал: Физика твердого тела, 2014, том 56, вып.

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

51. Разностные методы решения задач теплопроводности: учебное пособие. / Г.В. Кузнецов, М.А. Шеремет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.

52. А. В. Козловских. Обыкновенные дифференциальные уравнения. Исследование методов решений с помощью MAPLE и MATLAB: учебное пособие; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), - Томск: Изд-во ТПУ, 2014.

53. Interactions of incident H atoms with metal surfaces.Michelle S.Hofman, Dwayne Z.Wang, YuxinYang, Bruce E.Koel.

54. Masatoshi Takeda, Hiroki Kurisu, Setsuo Yamamoto, Hamazo Nakagawa, Katsunobu Ishizawa//Hydrogen outgassing mechanism in titanium materials//Applied Surface Science 258 (2011) 1405–1411.

55. Michelle S. Hofman, Dwayne Z. Wang, Yuxin Yang, Bruce E. Koel//Interactions of incident H atoms with metal surfaces//Surface Science

Reports 73 (2018) 153-189.

56. Peter Ferrin, Shampa Kandoi, Anand Udaykumar Nilekar, Manos Mavrikakis//Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study//Surface Science 606 (2012) 679–689.

## **4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ**

### **4.1 Организация и планирование работ**

#### **4.1.1 Структура работ в рамках научного исследования**

Для совершения данного проекта необходимо разумно планировать работу с занятостью участников и рабочее время каждого человека. В плане, разделены работы, которые выполняются в разном этапе разным люди. В таблице 4.1 перечислены участники, вовлечённые в работу. А в таблице 4.2 перечислены этапы проекта и распределение исполнителей.

Таблица 4.1 Участники проекта

Обозначение	Должность исполнителя	Обозначение
НР	Научный руководитель	НР
И	Исполнитель	И

Таблица 4.2 Перечень работ и продолжительность их выполнения

Этапы работы	Исполнители	Загрузка исполнителей
Постановка целей и задач, получение исходных данных	НР	НР – 100%
Составление и утверждение ТЗ	НР, И	НР – 80% И – 20%
Подбор и изучение материалов по тематике	НР,	НР – 100%
Разработка календарного плана	НР, И	НР – 70%

		И – 30%
Обсуждениелитературы	НР, И	НР – 30% И – 100%
Выборструктурнойсхемыустройства	НР, И	НР – 100% И – 60%
Выборпринципиальнойсхемыустройства	НР, И	НР – 100% И – 80%
Расчетпринципиальнойсхемыустройства	И	И – 100%
Оформлениерасчетно- пояснительнойзаписки	И	И – 100%
Оформлениеграфическогоматериала	И	И – 100%
Подведениеитогов	НР,И	НР – 20% И – 100%
<b>Этапыработы</b>	<b>Исполнители</b>	<b>Загрузка исполнителей</b>

#### 4.1.2 Расчёт продолжительности этапов работ

Для планирования работ, необходимо оценить время для завершения работ каждого этапа. Существует два метода расчёта продолжительности этапа работы.

Первый метод – метод технология и экономика: этот метод применим к полностью разработанной нормативно-правовой базе для трудоёмкости процесса планирования, что, в свою очередь, обусловлено их высокой воспроизводимостью в стабильной среде.

Второй метод – опытно-статистический метод, который может быть реализован двумя способами – аналоговый и экспертный. Аналоговый метод возможен только при наличии устаревшего симулятора в поле зрения исполнителя. В большинстве случаев его можно применять только локально – для отдельных элементов (этап работы). Так что выбирайте экспертный метод для оценки. Экспертные методы пригодны для использования при

отсутствии информационных ресурсов, а эксперты в конкретных предметных областях проводят необходимые количественные оценки на основе своего профессионального опыта.

Поскольку исполнители не имеют соответствующих стандартов, мы отказываемся от использования метод технология и экономика, а используем опытно-статистический метод.

Рассчитываем ожидаемое время для каждого этапа по следующей формуле:

$$t_{ож} = (3t_{min} + 2t_{max})/5 \quad (4.1)$$

Где:  $t_{ож}$  – ожидаемая продолжительность работы;

$t_{min}$  – минимальная продолжительность работы;

$t_{max}$  – максимальная продолжительность работы.

Чтобы построить линейную графику, необходимо рассчитать длительность этапов в рабочих днях, а затем перевести её в календарные дни. Продолжительность в рабочих днях ( $T_{РД}$ ) рассчитывается по формуле (4.2). А расчёт продолжительности работ в календарных днях ( $T_{КД}$ ) ведётся по формуле (4.3).

$$T_{РД} = \frac{t_{ож}}{K_{ВН}} \cdot K_{Д} \quad (4.2)$$

$$T_{КД} = T_{РД} \cdot T_{К} \quad (4.3)$$

Где:  $t_{ож}$  – ожидаемая продолжительность работы;

$K_{ВН}$  – коэффициент выполнения работ, учитывающий влияние внешних факторов на соблюдение длительностей (принимаем  $K_{ВН} = 1.2$ );

$K_{Д}$  – коэффициент, учитывающий дополнительное время на компенсацию непредвиденных задержек и согласование работ (принимаем  $K_{Д} = 1.1$ );

$T_{К}$  – коэффициент календарности, позволяющий перейти от длительности работ в рабочих днях к их аналогам в календарных днях.

Коэффициент календарности  $T_{К}$  рассчитываемый по следующей формуле:

$$T_K = \frac{T_{\text{КАЛ}}}{T_{\text{КАЛ}} - T_{\text{ВД}} - T_{\text{ПД}}} = \frac{365}{365 - 52 - 10} = 1,205 \quad (4.4)$$

Где:  $T_{\text{КАЛ}} = 365$  – календарные дни;

$T_{\text{ВД}} = 52$  – выходные дни;

$T_{\text{ПД}} = 10$  – праздничные дни.

Рассчитываем по вышесказанным формулам. Трудозатраты на выполнение каждого этапа перечислены ниже в таблице 4.3. Потом построен линейный график работ в 4.4.

Таблицы 4.3 Трудозатраты на выполнение проекта

Этап	Исполнители	Продолжительность работ, дни			Трудоемкость работ по исполнителям чел.- дн.			
		$t_{min}$	$t_{max}$	$t_{ож}$	$T_{РД}$		$T_{КД}$	
					НР	И	НР	И
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Постановка задачи	НР	3	4	3,4	3,12	–	3,76	–
Разработка и утверждение технического задания (ТЗ)	НР, И	2	3	2,4	1,76	0,44	2,12	0,53
Подбор и изучение материалов по тематике	НР, И	3	5	3,8	3,48	–	4,19	–
Разработка календарного плана	НР, И	2	3	2,4	1,54	0,66	1,86	0,80
Обсуждение литературы	НР, И	3	5	3,8	1,05	3,48	1,27	4,20
Выбор структурной схемы устройства	НР, И	3	4	3,4	3,12	1,87	3,76	2,25
Выбор принципиальной схемы устройства	НР, И	5	7	5,8	5,32	4,25	6,41	5,12
Расчет принципиальной схемы устройства	И	8	10	8,8	–	8,07	–	9,72
Оформление расчетно-пояснительной записки	И	12	15	13,2	–	12,1	–	14,58
Оформление графического материала	И	5	7	5,8	–	5,32	–	6,41
Подведение итогов	НР, И	5	7	5,8	1,06	5,32	1,28	6,41
<b>Итого:</b>				<b>56,8</b>	<b>20,45</b>	<b>41,51</b>	<b>24,65</b>	<b>50,02</b>

Таблица 4.4 – Линейный график работ

Этап	НР	И	Март			Апрель		
			10	20	30	40	50	60
1	3,76	–	■					
2	2,12	0,53	■					
3	4,19	–		■				
4	1,86	0,80		■				
5	1,27	4,20		■				
6	3,76	2,25		■				
7	6,41	5,12			■			
8	–	9,72				■		
9	–	14,58					■	
10	–	6,41						■
11	1,28	6,41						■

НР – ; ■ И – ■

## 4.2 Бюджет научно-исследовательского проекта

В данной параграфе рассчитывается бюджет данного научно-технического исследования. Для создания проекта необходимо рассчитать затраты, необходимые для реализации комплекса работ. В расчёте учитываются затраты по следующим статьям:

- Затраты на материалы
- Затраты на электроэнергию
- Затраты на амортизацию оборудования
- Заработные платы
- Затраты на социальный налог
- Расходы, учитываемых непосредственно на основе платёжных (расчётных) документов (кроме суточных)
- Прочие затраты

### 4.2.1 затраты на материалы

В данном проекте чтобы получить экспериментальные данные для исследования газовой выделения водорода из металлов, необходимы несколько материалов, которые показаны на таблице 4.5.

Табл. 4.5 Перечень материальных затрат

Материал	Единица измерения	Цена за единицу, руб.	Количество	Сумма, руб.
Металлические материалы (Zr, Ni, Pd, Ti)	г	100	5	500
Водород	г	0,5	900	450
Раствор серной	л	100	1	100

кислоты				
Спирт	л	150	1	150
Перчатки	шт.	150	3	450
Шкурка	шт.	10	15	150
Бумага	шт.	200	0,4	80
Распечатка	шт.	200	2	400
<b>Итого</b>				<b>2280</b>

Допустим, что ТЗР составляют 5 % от отпускной цены материалов, тогда расходы на материалы с учетом ТЗР равны  $C_{\text{мат}} = 2280 \cdot 1,05 = 2394$  руб.

#### 4.2.2 Затраты на электроэнергию

Для расчёта затрат на электроэнергию нужно знать местную цену на электроэнергию, мощность устройства и время использования. Затрат на электроэнергию рассчитывается по следующей формуле.

$$C_{\text{эл}} = P_{\text{об}} \cdot t_{\text{раб}} \cdot C_{\text{эл}} \quad (4.5)$$

Где:  $C_{\text{эл}}$  – затрат на электроэнергию;

$P_{\text{об}}$  – мощность оборудования;

$t_{\text{раб}}$  – время работы оборудования;

$C_{\text{эл}}$  – цена на электроэнергию, в ТПУ  $C_{\text{эл}} = 5.748$  руб./ (кВт·час).

Потребляемая оборудованием мощность, определяется по следующей формуле.

$$P_{\text{об}} = P_{\text{ном}} \cdot K_c \quad (4.6)$$

Где:  $P_{\text{об}}$  – потребляемая оборудованием мощность;

$P_{\text{ном}}$  – номинальная мощность оборудования;

$K_c$  – КПД при передаче электроэнергии.

В данном случае мощность оборудования не большая, принимаем  $K_c = 1$ . Тогда можем считать, что  $P_{\text{об}} = P_{\text{ном}}$ .

В лаборатории запишем энергетический спектр аннигиляционных фотонов с помощью системы, состоящая из некоторых оборудования.

Поскольку используем данные другого связанного проекта для апробации DBS, здесь только учитываем потребляемая электроэнергия экспериментальных систем для получения данных CDBS. Эта система после создания и апробации необходимо продолжительно работать на протяжении всего эксперимента. Поэтому время работы гораздо больше рабочего времени человека.

Также надо обратить внимание на оборудования для поддержания лабораторной среды. Это включает в себя освещение, вентиляцию и кондиционирование. Системы вентиляции и кондиционирования необходимо работает 24 часа в сутки, а освещение работает только в рабочее время.

Кроме этого, для обработки данных, разработки программы и апробации алгоритма требует персональный компьютер. В данном случае время работы оборудования (компьютер) соответствует рабочему времени человека.

Табл. 4.6 Перечень затраты на электроэнергию

Оборудование	Время работы $t_{\text{раб}}$ , ч	Потребляемая Мощность $P_{\text{об}}$ , кВт	Цена единицы оборудования $C_{\text{эл}}$ , кВт/ч	Затраты на электроэнергию $C_{\text{эл}}$ , руб.
Персональный компьютер	900	0,9	5.748	4655,9
Установка газовой выделенной	100	1,2		689,8
<b>Итого</b>				<b>5345,7</b>

### 4.2.3 Затраты на амортизацию оборудования

В учёте затрат учитывается не только счёт за электроэнергию оборудования, но и амортизация оборудования. Амортизация рассчитывается по следующей формуле.

$$C_{\text{ам}} = \frac{N_a \cdot C_{\text{об}} \cdot t_{\text{рф}}}{F_{\text{д}}} \quad (4.7)$$

Где:  $C_{\text{ам}}$  – амортизация оборудования;

$N_a$  – годовая норма амортизации;

$C_{\text{об}}$  – балансовая стоимость оборудования с учётом транспортно-заготовительных расходов;

$t_{\text{рф}}$  – фактическое время работы оборудования в ходе выполнения проекта, задаётся исполнителем проекта;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд времени работы оборудования.

В данной работе к спецоборудованию необходимому для проведения экспериментальной работы относится для исследования термо- и радиационностимулированного газовыделения, стоимость которого составляет 2000000 руб, назначенный срок службы – 10 лет. Кроме этого, еще компьютер, стоимость которого составляет 50000 руб, назначенный срок службы - 10 лет.

$$\text{Тогда, } C_{\text{ам}} = \frac{10\% * 2000000 * 76 * 1}{365} + \frac{10\% * 50000 * 76}{365} = 42685 \text{ руб.}$$

### 4.2.4 Заработные платы

Среднедневная тарифная заработная плата рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{O_{\text{мес}}}{D_{\text{мес}}} \quad (4.8)$$

Где:  $Z_{\text{дн}}$  – среднедневная тарифная заработная плата;

$O_{\text{мес}}$  – месячный оклад;

$D_{\text{мес}}$  – среднемесячные рабочие дни;

Считаем, что рабочие дни в год  $D_{\text{год}} = 365 - 52 - 10 = 303$  дн. Тогда среднемесячные рабочие дни составляет  $D_{\text{мес}} = D_{\text{год}}/12 = 25.25$  дн.

Для учёта в составе премий, дополнительной зарплаты и районной надбавки используется следующий ряд коэффициентов –  $K_{\text{пр}} = 1.1$ ;  $K_{\text{доп}} = 1.188$ ;  $K_{\text{р}} = 1.3$ . Добавим тарифы к базовой зарплате и оценить соответствующий коэффициент:

$$K_{\text{и}} = K_{\text{пр}} \cdot K_{\text{доп}} \cdot K_{\text{р}} = 1.699 \quad (4.9)$$

Табл. 4.7 Перечень заработных плат

Исполнитель	Оклад, руб./мес.	Среднедневная ставка, руб./раб. дн.	Рабочее время, раб. дн.	Коэффициент	Фонд заработной платы, руб.
НР	33664	1355,8	20,45	1.699	47106,7
И	15470	623,0	41,51	1.62	41894,4
<b>Итого</b>					<b>89001,1</b>

#### 4.2.5 Затраты на социальный налог

Затраты на единый социальный налог (ЕСН), включающий в себя отчисления в пенсионный фонд, на социальное и медицинское страхование, составляют 30% от полной заработной платы по проекту. Тогда затрат на социальный налог:

$$C_{\text{соц.}} = 89001.1 * 0,3 = 101569.4 \text{ руб.} \quad (4.10)$$

#### 4.2.6 Расходы, учитываемых непосредственно на основе платёжных (расчётных) документов

По данному пункту расходы отсутствуют:

1. Прочие затраты;

В данном разделе отражены расходы на выполнение проекта, которые не учтены в предыдущих разделах. считаем, что их следует принять равными 10% от суммы всех предыдущих расходов.

$$C_{\text{проч.}} = (C_{\text{мат}} + C_{\text{зп}} + C_{\text{соц}} + C_{\text{эл.об.}} + C_{\text{ам}}) \cdot 0,1 \\ = (2280 + 89001,1 + 26700,3 + 5345,7 + 42685) \cdot 0,1 = 16601,2 \text{ руб.}$$

#### 4.2.7 Формирование бюджета научно-исследовательского проекта

Консолидировать и суммировать расходы по вышеуказанным разделам. Все затраты на этот эксперимент представлены ниже в таблице 4.8.

Табл. 4.8 Перечень всех затрат

Статья затрат	Условное обозначение	Сумма, руб.
Материалы и покупные изделия	$C_{\text{мат}}$	2280
Основная заработная плата	$C_{\text{зп}}$	89001,1
Отчисления в социальные фонды	$C_{\text{соц}}$	26700,3
Расходы на электроэнергию	$C_{\text{эл.}}$	5345,7
Амортизационные отчисления	$C_{\text{ам}}$	42685
Прочие расходы	$C_{\text{проч}}$	16601,2
<b>Итого:</b>		<b>182613,3</b>

Таким образом, затраты на разработку составили  $C = 182613,3$  руб

### **4.3 Оценка экономической эффективности проекта**

Этот эксперимент все еще находится в стадии проведения и его результаты не предполагают непосредственного промышленного применения, следовательно, оценка его экономической эффективности невозможна.

## 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

### Введение

В эти современные времена сложных автоматических аналитических инструментов новые потенциальные опасности для жизни и конечности можно найти в неправильном использовании блестящих установки, которые автоматизируют анализ и много часов автоматической работы. Особо следует отметить в этой категории те инструменты. В данной главе рассмотрены правила безопасной работы труда при выполнении основных этапов осуществления эксперимента.

Исследовательская работа по структуре и свойствам титанового сплава ВТ6, насыщенного водородом, предполагает работу на различных установках. К наиболее критическому оборудованию относится рентгеновский дифрактометр и автоматизированный комплекс GRC. Поэтому рассмотрение безопасности и гигиены труда при осуществлении работ по измерению с помощью установки дифрактометра Shimadzu XRD-7000S и автоматизированный комплекс GRC особенно важны при проведении данного исследования.

## **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

### **5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.**

Рассмотрение безопасности и гигиены труда при осуществлении работ по измерению с помощью установки дифрактометра Shimadzu XRD-7000S и автоматизированный комплекс GRC особенно важны при проведении данного исследования.

По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы:

1. ГОСТ 12.1.006–84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности.

2. ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные помещения. Параметры микроклимата в помещении;

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

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

5. ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.

6. ГОСТ 12.1.029-80 ССБТ. Средства и методы защиты от шума.

Классификация

7. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в ЧС. Основные положения.

8. ГОСТ Р 22.3.03-94. Безопасность в ЧС. Защита населения. Основные положения.

9. ГОСТ Р 22.0.07-95. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Источники техногенных чрезвычайных ситуаций. Классификация и номенклатура поражающих факторов и их параметров.

## **5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.**

Разработать хорошие меры в области радиационной безопасности/

Существует несколько мер предосторожности, которые могут использовать операторы рентгеновского оборудования, чтобы уменьшить вероятность аварии на радиации. Тщательные лучевые обследования всегда должны выполняться на вновь установленном или модифицированном оборудовании. Кроме того, всегда должен находиться рядом с оборудованием измерительный прибор, так что случайные обследования могут выполняться часто.

Для каждого объекта лицо назначается ответственным за радиационную безопасность.

Только обученный персонал, одобренный руководителем радиационной защиты, должен иметь возможность устанавливать, переупаковывать или производить иные, чем обычные модификации рентгеновского генератора и корпуса трубки-аппарата.

## **5.2. Производственная безопасность.**

### **5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования и возникнуть в лаборатории.**

При проведении работ на установке рентгеновского дифрактометра и автоматизированного комплекса GRC возможно воздействие вредных факторов таких, как:

4. Микроклимат;
5. Производственный шум
6. Электромагнитные излучения

При работе с вакуумными и турбомолекулярными насосами. Влияние шума на организм человека является причиной негативных изменений, особенно в органах слуховой, нервной и сердечно-сосудистой систем.

Опасности при использовании рентгеновских лучей представляют собой энергетические электромагнитные излучения, которые ионизируют вещество, с которым они взаимодействуют, выталкивая электроны из своих атомов. Живые организмы, подвергающиеся воздействию различных доз ионизирующего излучения, могут быть ранены в результате таких воздействий, а смерть может быть вызвана сильными воздействиями.

При нормализации метеорологических условий в производственных помещениях учитывается время года, физическая тяжесть выполняемой работы, а также количество избыточного тепла в помещении. Оптимальные и допустимые метеорологические условия температуры и влажности устанавливаются в соответствии с СанПин 2.2.4.548-96 (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений (СанПин 2.2.4.548-96)

Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
-------------	-------------------------	------------------------------	------------------------------------	--------------------------------

холодный	21-23	20-24	60-40	0,1
теплый	22-24	21-25	60-40	0,1

### **5.2.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.**

1 . Рекомендуется использовать следующие средства коллективной защиты: ограждения, объемные звукопоглотители, виброизолирующие опоры; средства индивидуальной защиты: специальные вкладыши, вкладыши для ушных вкладышей, защитные колпачки.

2 . Системы кондиционирования воздуха обеспечивают создание и автоматическое поддержание определенных параметров окружающей среды в помещении, независимо от погодных условий.

3. Для рентгеновской дифракции и спектрографического оборудования, в котором полностью закрыт первичный рентгеновский луч, блуждающее излучение на расстоянии 25 см от комплекса корпусных корпусов трубки, измеренное с помощью мотора, соответствующего энергиконтролируемый диапазоном, должен быть уменьшен до минимального уровня и должен быть менее 2 мР за 1 час при каждом заданном рейтинге трубки.

4. Каждый комплекс корпусных корпусов должен быть таким, чтобы предотвратить попадание частей тела в путь первичного луча излучения или вызвать перекрытие первичного луча излучения при входе в его путь.

5 . Знак или ярлык с надписью «Предостережение-излучение – это оборудование производит рентгеновское излучение при включении - только для квалифицированного персонала» или слова, имеющие сходные намерения, должны располагаться рядом с любым переключателем, который активирует рентгеновское излучение труба. Знак или ярлык должны использовать обычные радиационные предостерегающие цвета (пурпурный на желтом фоне) и должны иметь обычный символ излучения.

6 . Знак или ярлык с надписью «Предостерегающий высокоинтенсивный рентгеновский луч» или слова, имеющие сходные намерения, должны быть размещены на каждом корпусе рентгеновской трубки или рядом с ним. Он должен быть расположен так, чтобы быть хорошо видимым для любого человека, который может работать в непосредственной близости от первичного луча излучения.

7 . Красная или пурпурная сигнальная лампа с обозначением «X-Ray On» или ее эквивалент должны быть расположены на панели управления и загораться, только если рентгеновская трубка активирована. Кроме того, на корпусе трубки или рядом с каждым корпусом трубки должен быть включен индикатор состояния (вкл. Или выкл.)

8 . Связь между рентгеновской трубкой и коллиматором дифрактометра, камеры или другого аксессуара должна предотвращать вытекание рентгеновских лучей из муфты.

9 . Все предохранительные устройства (блокировки, жалюзи, сигнальные лампы и т. Д.) Должны периодически проверяться, чтобы

обеспечить их надлежащую работу. Эти тесты должны проводиться не реже одного раза в месяц. Записи таких тестов должны быть сохранены.

10 . Следует использовать постоянное экранирование, предпочитая временную защиту. Комментарий: свинцовую фольгу следует использовать осторожно, так как она легко искажается и может допускать утечку радиации.

### **5.3 Экологическая безопасность.**

#### **5.3.1 Анализ влияния объекта и процесса исследования на окружающую среду.**

При выполнении работы возможно воздействие следующих опасных производственных факторов:

1. Загрязнение окружающей среды, вызванное утечкой электромагнитного излучения;
2. Загрязнение окружающей среды от экспериментальных отходов
3. Взрыв, вызванный высокими температурами

Влияние электрического напряжения на человека связано с протекающим через него током. Прохождение тока может вызвать раздражение и повреждение различных органов у человека.

Индивидуальные основные изоляционные средства защиты от электропитания могут выдерживать рабочее напряжение электроустановок в течение длительного времени.

Цель защитного отключения - обеспечить электробезопасность, которая достигается путем ограничения времени воздействия опасного тока на

человека. Защита осуществляется специальным защитным устройством (УЗО), которое, работая в режиме ожидания, постоянно контролирует условия травмы человека электрическим током. В электротехнике заземление используется для снижения напряжения касания до безопасного значения для людей и животных.

При работе на установке используются баллоны с аргоном и азотом. Работа баллонов связана с рядом опасных факторов. Цилиндр, заполненный сжатым газом, имеет высокую температуру, и если в нем образуются дырки, газ выходит из него с критической скоростью.

### **5.3.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.**

В этой работе отходы представляют собой металлические порошки, полученные в результате очистки камеры и других компонентов установки.

Использование металлических отходов состоит из нескольких технологических операций, в том числе:

1. проверка металлических отходов (в том числе дозиметрических);
2. отделение отходов черных металлов от отходов цветных металлов;
3. Разделение различных неметаллических примесей;
4. окончательный контроль отходов;
5. обработка.

Не открывайте крышку нагретой духовкой, не прикасайтесь к камере или не одевайте одежду, чтобы избежать термических ожогов при работе с установкой, в которой размещен образец. Работа с контроллером газовой реакции должна проводиться в чистой комнате, свободной от пыли, паров,

кислот и щелочей, агрессивных газов и других вредных примесей, что вызывает коррозию. Недопустимо иметь открытый огонь рядом с прибором.

## **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

### **5.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может возникнуть в лаборатории и инициировать объект исследований.**

Чрезвычайная ситуация представляет собой ситуацию в той или иной области, которая возникла в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которое может привести к гибели людей, нанесению ущерба здоровью человека или окружающей среде, значительные материальные потери и уничтожение средств существования людей.

Рассмотрим две наиболее распространенные чрезвычайные ситуации, которые могут возникнуть на предприятии.

Первый случай: прекращение производства в результате сильных морозов.

Второй случай: искусственное разрушение.

Третий случай: внезапная утечка радиоактивного материала.

#### **5.4.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.**

1. Повышение устойчивости системы электроснабжения. Прежде всего, целесообразно заменить воздушные линии электропередачи кабельными (подземными) сетями, использовать резервные сети для потребителей электроэнергии, обеспечить резервные источники питания объекта (мобильные электрогенераторы).

2. Обеспечение стабильности теплоснабжения, системного звонка, углубления теплотрасс.

3. Обеспечение устойчивости системы водоотведения. Повышение устойчивости канализационной системы путем создания резервной сети трубопроводов, через которую загрязненная вода может быть отведена в случае отказа основной сети.

4. Установить предупредительные системы безопасности для несанкционированного доступа к предприятию в нерабочее время.

5. Письменные аварийные процедуры, касающиеся радиационной безопасности, устанавливаются для каждого объекта руководителем по защите от радиации и должны размещаться в удобном месте рядом с каждой рентгеновской дифракционной или спектрографической единицей.

6. Если по какой-либо причине временно необходимо изменить предохранительные устройства, например, в обход блокировок или снятие экранирования, такое действие должно быть:

(а) указано в письменной форме, одобрено уполномоченным органом по радиации и размещено вблизи корпус рентгеновской трубки, чтобы другие

люди знали о существующем состоянии машины. (b) Прекращено как можно скорее.

7. Для всех работников, участвующих в использовании рентгеновского оборудования с открытым пучком, требуется мониторинг персонала (предпочтительные палец или запястье).

8. Данные о контроле за персоналом должны сохраняться в качестве постоянной записи супервизором радиационной защиты и должны быть доступны для изучения всем соответствующим персоналом.

9. Создать маршруты аварийного эвакуации и разработать планы аварийного спасения.

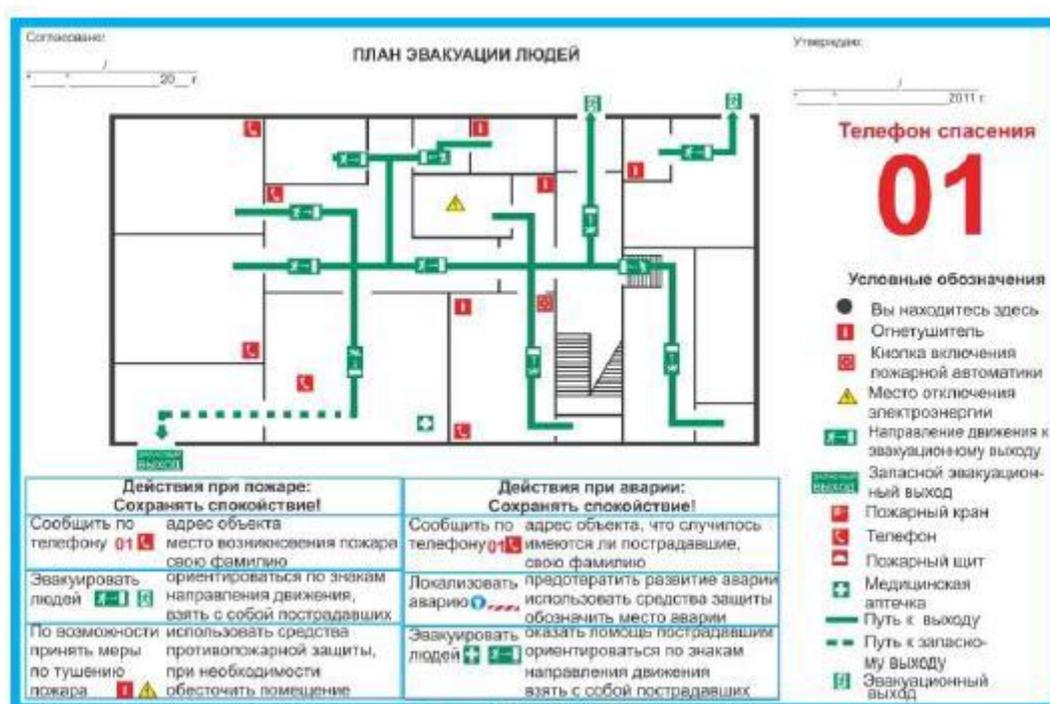


Рисунок 5.1 – План эвакуации людей

## **Вывод**

Социальная ответственность – это реализация не только своих экономических интересов и целей, но и учет социальных последствий воздействия деловой активности на собственный персонал, организации, совместно с которыми осуществляется та или иная деятельность.

Значимость этой работы заключается в обеспечении надлежащих условий для эффективной работы и отдыха людей, гармоничного и стабильного существования общества, государства и международного сообщества.