

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки 04.03.02 Физика конденсированного состояния вещества
Отделение школы (НОЦ) Экспериментальная физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Механизмы радиационно-стимулированной диффузии и выход водорода из Ti, Zr, Pd и Ni.

УДК 669.295:620.19

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ61	Омар Нариман Ерганатулы		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Тюрин Юрий Иванович	доктор физико-математических наук		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская Марина Витальевна	кандидат экономических наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	доктор технических наук		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель отделения Экспериментальной физики	Лидер Андрей Маркович	доктор технических наук		

Томск – 2018 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ
по основной образовательной программе высшего профессионального образования,
направление подготовки Физика конденсированного состояния вещества,
квалификация – магистр

Код результата	Результат обучения (Выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
P3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
P5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики низких температур, конденсированного состояния и материаловедения, а также в модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных и тепловых свойств твердых, жидких и газообразных веществ.	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР

Р9	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики конденсированного состояния, низких температур и сжижения природного газа.	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР
Р10	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
Р11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки (специальность) 04.03.02 Физика
Отделение школы (НОЦ) Экспериментальная физика

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ61	Омар Нариман Ерганатулы

Тема работы:

Механизмы радиационно-стимулированной диффузии и выход водорода из
Ti, Zr, Pd и Ni

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	
<i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	<ol style="list-style-type: none">1. Модели процессов неравновесного выхода водорода в вакуум из Ti, Zr, Pd и Ni2. Методики изучения десорбции водорода в вакуум в режиме линейного нагрева и облучения электронами из металлов Ti, Zr, Pd и Ni насыщенных водородом методом Сивертса, электролитически и из водородной плазмы;3. Установки для изучения термо-стимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных 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>5. Выбор критериев для использования моделей расчета для образцов конечной толщины и полубесконечных образцов.</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>1 схема установки РСГВ; 2. разностная схема.</p>
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Верховская Марина Витальевна</p>
<p>5. Социальная ответственность</p>	<p>Федорчук Юрий Митрофанович</p>
<p>Раздел на английском языке (Приложение А)</p>	<p>Кабрышева Оксана Павловна</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Литературный обзор; методы исследования и эксперимента; моделирование термо – и радиационно-стимулированного газовыделения; финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; социальная ответственность.</p>	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Тюрин Юрий Иванович	доктор физико-математических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ61	Омар Нариман Ерганатулы		

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

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки (специальность): 03.04.02. Физика
 Уровень образования: магистр
 Отделение школы (НОЦ): Экспериментальная Физика
 Период выполнения (осенний / весенний семестр 2017/2018 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

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

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
08.02.2018	Обзор литературы (раздел 1)	20
20.03.2018	Объект и методы исследования (раздел 2)	15
25.04.2018	Расчет и аналитический анализ (раздел 3)	25
10.05.2018	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение (раздел 4)	25
09.04.2018	Социальная ответственность (раздел 5)	20
10.05.2018	Приложение А на иностранном языке	18

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Тюрин Юрий Иванович	доктор физико-математических наук		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель отделения Экспериментальной физики	Лидер Андрей Маркович	доктор технических наук		

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

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ61	Омар Нариман Ерганатулы

Подразделение	ИШЯТ	Отделение	ЭФ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	03.04.02 физика конденсированного состояния вещества

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

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

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Оценочная карта конкурентных технических решений</i>
<i>2. Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Иерархическая структура работ SWOT-анализ Календарный план-график реализации проекта</i>
<i>3. Оценка ресурсной, финансовой, социальной, бюджетной эффективности научного исследования</i>	<i>Определение ресурсоэффективности проекта</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)

<ol style="list-style-type: none"> <i>1. Оценочная карта конкурентных технических решений</i> <i>2. Матрица SWOT</i> <i>3. Календарный план проекта</i> <i>4. Бюджет проекта</i> <i>5. Определение ресурсоэффективности проекта</i> 	
--	--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	26.02.2018
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Верховская Марина Витальевна	Кандидат экономических наук		26.02.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ61	Омар Нариман Ерганатулы		26.02.2018

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ61	Омар Нариман Ерганатулы

Подразделение	ИШЯТ	Отделение	ЭФ
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	03.04.02 физика конденсированного состояния вещества

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения) – опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) – негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу) – чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера) 	<p>Работа проводилась в лаборатории второго этажа в третьем корпусе Национального исследовательского Томского политехнического университета. Технический процесс заключается в исследовании накопления водорода в металлах с помощью высоковакуумной установки для термо- и радиационно-стимулированного газовыделения. В процессе возникли следующие вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. отклонение показателей микроклимата в помещении 2. превышение уровней шума; 3. превышение уровней электромагнитных и ионизирующих излучений 4. недостаточная освещенность рабочей зоны; и опасный фактор – электрический ток.
<p>2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</p>	<p>ГОСТ и СанПиН</p>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

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

<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> - защита селитебной зоны - анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); - анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); - анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); - разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды 	<p>В процессе выполнения работы могут возникать отходы металла, которые могут вызвать загрязнение почвы и воды. Металлы используют в качестве объектов исследования. После этого процесса, могут образоваться металлические крошки, небольшие кусочки металла.</p> <p>Для охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения и истощения, необходимо разработать меры по переработке отходов исследования.</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> - перечень возможных ЧС на объекте; - выбор наиболее типичной ЧС; - разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; - разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; - разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>Разработать профилактические меры по устойчивой работе производства. Чтобы избежать опасности, необходимы следующие мероприятия:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) создание запасов средств индивидуальной защиты и поддержание их в готовности; 2) наличие и поддержание в постоянной готовности системы общего оперативного и локального оповещения и информации о пожаре и взрыве; 3) проектирование, размещение, строительство и эксплуатация объектов инфраструктуры, в том числе и потенциально опасных. <p>А также рассмотреть возможные ЧС в Сибири:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Сильные морозы; 2) Диверсия.
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> - специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; - организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Организационные мероприятия обеспечения безопасности; 2. Особенности законодательного регулирования проектных решений; 3. Привести перечень ГОСТ СНиПов использованных в работе.
Перечень графического материала:	
<p>1. При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров):</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. План размещения светильников 2. План Эвакуации

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	26.02.2018
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	Доктор технических наук		26.02.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ61	Омар Нариман Ерганатулы		26.02.2018

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 136 с., 20 рис., 2 табл., 54 источника, 1 – приложение.

Ключевые слова: водород, титан, цирконий, палладий, никель, диффузия, аппроксимация, моделирования, энергия активации диффузии, радиационно-стимулированное газовыделение.

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

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

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

В результате исследования было установлено, что:

1. Электролитическое наводороживание позволят добиться концентрации ионов водорода на катоде, эквивалентной давлению в сотни атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при атмосферном давлении. Электролитической насыщение проводилось в 1-0,1M растворе H₂SO₄ в течение 2-48 часов при плотности тока 0,02-0.5 А/см² и нормальных условиях;
2. Электролитическое наводороживание при малых токах способствует более равномерному распределению водорода в объеме образца и может быть

использовано при исследовании выхода водорода лимитированного процессами диффузии;

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

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

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

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

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

8. Получены экспериментальные результаты о радиационностимулированном (РСГВ) водорода под действием пучка электронов в допороговой области из Pd, Zr, Nb, Ni, Ti. Степень внедрения: данные апробированы на международной конференции и в конкурсе докладов.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: модель была сделана в пакете Matlab с открытым программным кодом, что позволяет вносить коррективы в модель.

Степень внедрения: научно-исследовательская работа.

Область применения: модель можно применять в исследования процесса термостимулированной и радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода в области физики конденсированного состояния вещества и материаловедения.

Экономическая эффективность и значимость – модель описывает процессы термостимулированной и радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода из металлов, тем самым позволяет не прибегать к проведению экспериментов. Это свою очередь сокращает расходы на покупку образцов, использование электрической энергии и амортизацию оборудования.

Оглавление

Введение	16
1. Водород в металлах и радиационное воздействие	19
1.1 Взаимодействие водорода с металлами	19
1.2 Взаимодействие водорода с Ti, Zr, Pd и Ni	22
1.3 Физические основы процессов радиационно-стимулированной диффузии водорода в металлах и сплавах	27
1.4 Диффузия водорода в металле	27
1.5 Укорение диффузии при облучении	29
1.6 Структура металла при облучении ионизирующим излучением с энергией ниже порога образования радиационных дефектов	31
2. Методы исследования и эксперимента	35
2.1. Способы насыщения металлов водородом	35
2.2 Насыщение металлов водородом методом Сивертса	35
2.3 Насыщение металлов водородом при электролизе	36
2.4 Высоковакуумная установка для исследования термо – и радиационно- стимулированного газовыделения	37
2.5 Методика исследования термо-стимулированного десорбции	38
2.6 Методика исследования радиационно-стимулированной десорбции .	41
2.7 Особенности применения установки ТСГВ\РСГВ	43
3. Моделирование термо- и радиационно-стимулированного газовыделения из Ti, Zr, Pd и Ni.	45
3.1 Метод конечных элементов	45
3.2. Модель расчета для образцов конечной толщины и полубесконечных образцов	46
3.3 Численное решение уравнения термостимулированной диффузии и выхода водорода	48
3.4. Численное решение уравнения радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода	52
3.5 Листинг модели термостимулированной диффузии и десорбции	63

3.6 Листинг модели радиационно-стимулированной диффузии и десорбции	65
3.7 Результаты и обсуждения.....	67
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..	72
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	73
4.1.2. Анализ конкурентных технических решений.....	73
4.1.3 SWOT-анализ.....	76
4.2 Планирование научно-исследовательских работ.....	77
4.2.1 Иерархическая структура работ проекта	77
4.2.2 Структура работ в рамках научного исследования	78
4.2.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	79
4.2.4 Определение трудоемкости выполнения работ	81
4.2.5 Разработка графика проведения научного исследования	82
4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	85
4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ	85
4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ.....	86
4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы	87
4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	89
4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	90
4.3.6. Накладные расходы.....	90
4.3.7 Формирование бюджета затрат исследовательского проекта	91
4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	92
Выводы разделу.....	95
5. Социальная ответственность	96
5.1 Техника безопасности.....	97
5.1.1 Микроклимат	97
5.1.2 Электромагнитное излучение	99
5.1.3 Шум.....	100

5.1.4 Освещенность.....	102
5.1.5 Электробезопасность	105
5.1.6 Пожар взрывоопасность	107
5.2 Организационные мероприятия обеспечения безопасности.....	109
5.3 Охрана окружающей среды	110
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	110
5.5 Перечень законодательного документа.....	111
Вывод к разделу	113
Заключение.....	114
Список использованных источников	115
Приложение А.....	120

Введение

Из [1 – 5] знаем, 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 (и другим примесям) охрупчиванию используется в авиастроении, судостроении, космической промышленности, а также получил большое распространение в медицине. Цирконий является наиболее близким аналогом титану, также обладает хорошей пластичностью, удовлетворительной плотностью и высокой стойкостью против коррозии в химических агрессивных средах, в воде и перегретом паре применяется в атомной промышленности, а также получил широкое распространение в ядерной энергетике. Палладий широко используется в различных сферах промышленности (химическая, электронная, медицина (зубные имплантаты)). Никель применяется как катализатор при гидрировании органических соединений. А также водород входит в состав нержавеющей стали.

Одной из проблем выше изложенных металлов является водород. Водород может оказывать позитивное или негативное влияние на физико-механические свойства. Наличие водорода в металлах приводит к его охрупчиванию или разрушению. Водород может проникать в металл в ходе плавки, разлива, при электрохимических, ядерных или иных процессов, далее образуя в них дефекты, трещины, тем самым разрушает изделие.

Одним из общеизвестных способов удаления водорода из конструкционных материалов является – отжиг, при высокой температуре. Но данный метод не всегда может быть осуществим. Поэтому в настоящее время для улучшения механических характеристик металла предлагается использовать иные, более безопасные и эффективные методы. Как показали исследования [6], водород, может эффективно удаляться при комнатной (и ниже) температуре путем радиационной обработки. При этом в материале

снимаются микронапряжения, являющиеся зонами повышенного содержания водорода.

Процесс проникновения водорода в структуру металла обусловлен следующими стадиями: адсорбция молекул, их диссоциация на атомы, абсорбция атомов, диффузия в объеме выход атомов на обратной стороне, рекомбинация атомов в молекулы водорода, десорбция молекул [7].

Выше изложенный процесс проникновения водорода в металл можно изучать как экспериментально, так и теоретический. Под теоретическим исследованием понимается аналитическое и численное решение диффузионного уравнения с соответствующими граничными условиями. Существует множество методов решения диффузионных уравнений, например, это метод Фурье, импульсный метод, метод проницаемости и др.

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

Для достижения поставленной цели, нужно решить следующие задачи:

1. Изучение процесса взаимодействия водорода с титаном, цирконием, палладием и никелем;
2. Изучение методом насыщения металла водородом: метод Сивертса и электролитический метод;
3. Экспериментальное изучение термостимулированной и радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода из Ti, Zr, Pd и Ni;
4. Моделирование и аппроксимация уравнения диффузионного выхода водорода из образцов при радиационном воздействии. Решение уравнения диффузии:

Для возбужденного состояния:

$$\frac{\partial n^{\nu}(x,t)}{\partial t} - D^{\nu} \frac{\partial^2 n^{\nu}(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^{\nu}(x,t);$$

Для невозбужденного состояния:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} - D^{\nu} \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^{\nu}(x,t);$$

Граничные и начальные условия:

$$D^{\nu} \frac{\partial n^{\nu}}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Gamma_{ex} L_{ex} n(0,t) - \nu_D^{\nu} n^{\nu}(0,t);$$

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Gamma_{ex} L_{ex} n(0,t) - \nu_D n(0,t);$$

$$D^{\nu} \frac{\partial n^{\nu}}{\partial x} \Big|_{x=d} = -\nu_D^{\nu} n^{\nu}(d,t);$$

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

$$n^{\nu}(x,t) = 0.$$

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

5. Сопоставить полученные результаты моделирования и аппроксимации с экспериментальными результатами.

На защиту выносятся следующие положения:

- Аналитическая и численная модель радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода из Ti, Zr, Pd и Ni при линейном нагреве;
- Аналитическая и численная модель радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода из Ti и Zr, при линейном нагреве с разложением гидридной фазы;

1. Водород в металлах и радиационное воздействие

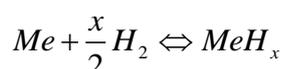
1.1 Взаимодействие водорода с металлами

Водород взаимодействует почти со всеми металлами, и может проникать в металл (сплав) 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]. Регулируя содержание водорода (а также других примесей), мы можем получить конструкционный материал с необходимыми механическими или химическими характеристиками.

При определенном давлении и температуре молекулы водорода в металле сначала диссоциируют на атомы, а далее атомы водорода легко проникают в междоузлия, взаимодействуют с атомами металла и образуют металлические гидриды. Эта реакция может сопровождаться испусканием тепла.

А также, большинство металлов при взаимодействии с водородом образуют металлические гидриды [9].

Реакция поглощения водорода металлом представляет собой:



где Me - металл, а MeH_x - гидрид. Данная реакция является экзотермической или обратимой.

Основной процесс взаимодействия водорода с поверхностью металла (сплава) показан на рисунке 1.1.

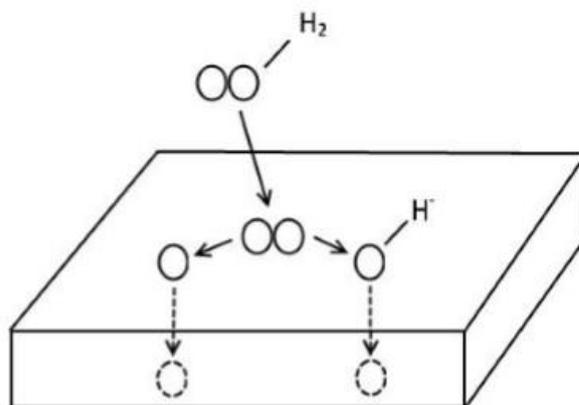


Рисунок 1.1 – Процесс проникновения водорода в структуру металла.

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 (сплаве), 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 формы кинетической кривой, толщины образца, а также влиянию времени диффузионного эксперимента и давления водорода на эффективные коэффициенты диффузии.

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-дерВаальса 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 (М–Н) – 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.

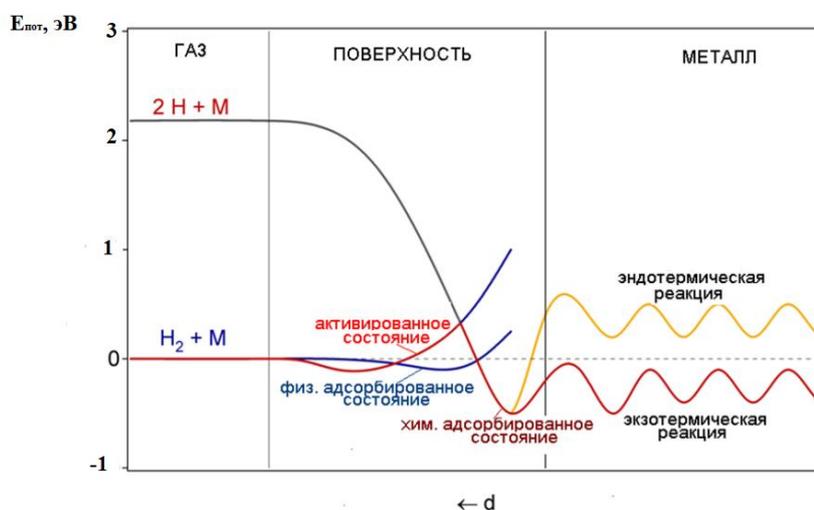


Рисунок 1.2 – Схематическое представление реакций и потенциальной энергии молекулярного водорода, а также реакций и потенциальной энергии атомарного водорода с атомами металла. При физической адсорбции взаимодействие обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. До диффузии в объем H_2 диссоциирует с образованием 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 структуру [15,16].

1.2 Взаимодействие водорода с Ti, Zr, Pd и Ni

Титан. Водород, взаимодействуя с титаном, накапливается в ловушках, тем самым распределяется в объеме титана неравномерно, при этом образуя твердые насыщенные растворы, далее образуются гидриды. Благодаря этому, общее содержание абсорбированного водорода больше чем растворенного водорода.

Кристаллическая решетка α -титана может иметь два типа пустот, в которых могут располагаться атомы водорода (внедрения): тетрагональные пустоты (радиус пустоты равен 0.34 Å) и октаэдрические пустоты (радиус пустоты равен 0.62 Å). А так как, атом водорода имеет радиус 0,41 Å, то следовательно, он располагается в октаэдрических пустотах (Рисунок 1.3).

При этом параллельно с уменьшением свободной энергии системы благодаря химическому взаимодействию происходит ее повышение, обусловленное большой свободой колебаний атомов водорода в таких пустотах. В связи с этим растворимость водорода в α -титане мала (около 8 ат.%) [10]. Даже при достаточно низких концентрациях водорода твердые растворы водорода в α -фазе становятся термодинамическим нестойкими.

В связи с этим при охлаждении ниже этих температур чистый гидрид (δ -фаза)

осаждается в чистом титане. δ – фазой является гидрид титана, являющийся фазой введения переменного состава решетки с ГЦК-решеткой (рис. 1.4a) с упорядоченным расположением атомов водорода (при переходе

$\alpha \rightarrow \alpha + \delta$) и ГЦК-решетки (рис. 1.4 б) с произвольным расположением атомов водорода (в переходе $\beta \rightarrow \alpha + \delta$).

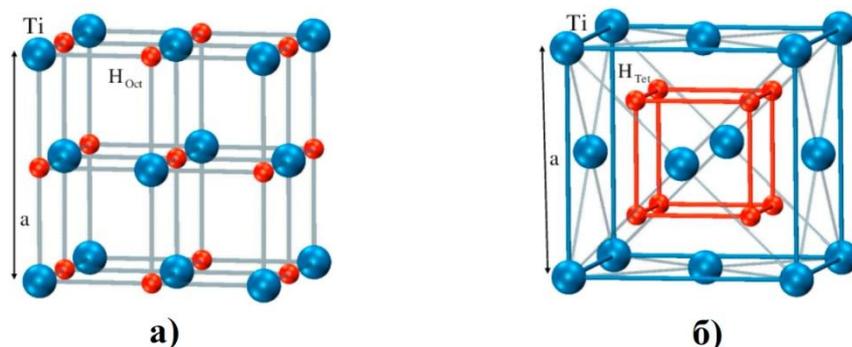


Рисунок 1.3. – октаэдрические (а) и тетраэдрические (б) пустоты в ГПУ решетке α -титан [10]

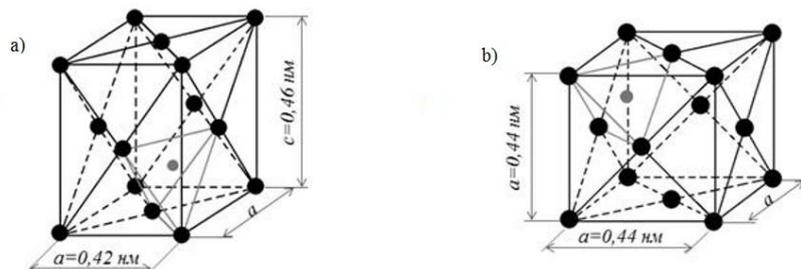


Рисунок 1.4 – ГЦТ решетка с упорядоченным расположением атомов водорода (а) и ГЦК решетка с произвольным расположением атомов (б)[14]

Гидрид может выделяться при закалке в форме дисперсных частиц, а при медленном охлаждении – в виде пластинок, обнаруживаемых под микроскопом. Образование гидридов сопровождается увеличением объема и возникновением напряжений второго рода, что приводит к растрескиванию.

Объёмно-центрированный тип решетки имеет β -модификацию, радиус пустот которого равен 0,44 Å и что соответствует радиусу атома водорода. Благодаря одинаковым радиусам атома водорода и пустоты повышения свободной энергии (которые могут быть вызваны свободой колебаний атомов в междоузлиях) не происходит. Таким образом, в β -фазе водород хорошо растворяется, тем самым стабилизируя ее. β -фазу при высоком содержании водорода можно также считать твердым раствором на

основе гидрида TiH, состав которого отвечает 2,06 атм. % (вес.) водорода. При содержании водорода менее 1,5-2 атм. % гидрид титана полностью растворяется при температуре выше 320°C и переходит в твердый раствор. При этом энергия рекомбинации составляет порядка 2,702эВ, а эффективная энергия рекомбинации 2,54эВ [10].

Цирконии. Водород проникает в структуру Zr через механизмы (стадии) которые приведены в главе 1.1.1.

В системе Zr-H имеются четыре фазы (см. рисунок 1.5): а) в α -Zr водород содержится виде твердого раствора в ГПУ решетке; б) β -Zr является высокотемпературной фазой, где водород содержится виде твердого раствора в ОЦК решетке; в) δ -ZrH_{2-y} является нестехиометрическим дигидридом с ГЦК решеткой; г) и дигидрид ϵ -ZrH_{2-x} с тетрагональной ГЦТ решеткой с размером $c/a < 1$ [56].

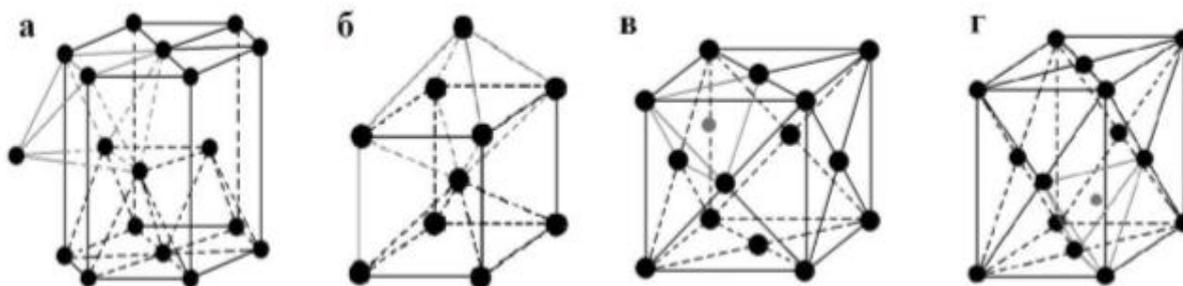


Рисунок 1.5 – ГПУ решетка α -Zr с тетрагональными и октаэдрическими пустотами (а); ОЦК решетка β -Zr с октаэдрическими пустотами (б); ГЦК решетка нестехиометрический дигидрид δ -ZrH_{2-y} (в); ГЦТ решетка дигидрид ϵ -ZrH_{2-x} (г)

Твердые растворы водорода являются фазами внедрения, и соответственно располагаются в междоузлиях решетки. Это обусловлено тем, что атомы водорода меньше атомов циркония. В ГПУ, ОЦК и ГЦК решетках имеется два типа междузельных пустот: октаэдрические и тетраэдрические. Из [17,18] следует, что в α -Zr, β -Zr, δ -ZrH_{2-y} и ϵ -ZrH_{2-x} водород занимает только тетраэдрические пустоты.

Легирующие элементы и примеси в цирконии можно разделить на α - и β стабилизаторы по их влиянию на полиморфные превращения в цирконии. Водород является крайне сильным β -стабилизатором и с повышением концентрации водорода температура $\alpha \rightarrow \beta$ превращения снижается от 863 °С для нелегированного Zr до примерно 547 °С при содержании водорода в Zr ~ 6 ат. %. Внедрение водорода в цирконий при температурах несколько ниже температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения ведет к концентрационному превращению, который состоит в переходе от α - в двухфазную ($\alpha + \beta$)-область со следующим затем переходом в однофазную β -область при дальнейшем увеличении концентрации водорода. В α -Zr термическая растворимость водорода крайне мала, ее значения составляет ~ 6 ат. % (~6·10⁻² масс.%) при температуре эвтектидного превращения и с большой скоростью ее значение снижается с понижением температуры. При нормальной температуре растворимость водорода α -Zr не превышает 1·10⁻⁵ масс.%. В высокотемпературном β -Zr (ОЦК) растворяется вплоть до ~ 50 ат.% водорода [17-20].

Палладий. Палладий активно поглощает при комнатной температуре. Как известно из [21-24], палладий имеет две различные гидридные фазы, обозначаемые как α и β .

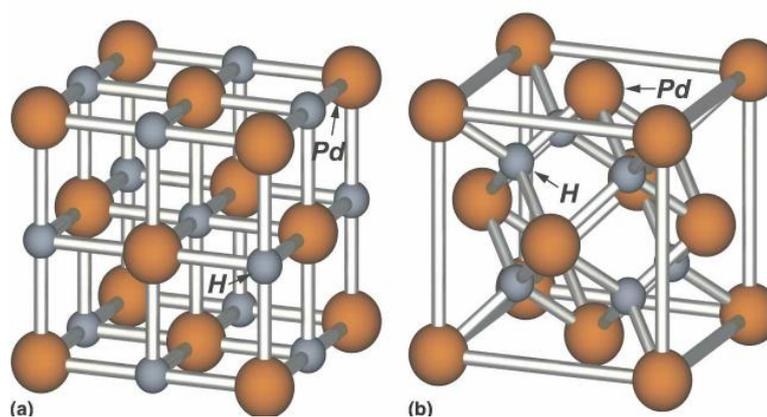


Рисунок 1.6 – две структуры PdH_x с (а) водородом на октаэдрических участках и (б) водород на тетраэдрических участках[21]

α -фаза соответствует низкой концентрации атомов водорода в решетке палладия (до H/Pd=0,03) и представляет собой твердый раствор, а β -фаза отвечает высокой концентрации водорода (выше H/Pd=0,60). В обеих

фазах сохраняется гранцентрированная кубическая (ГЦК) решетка палладия.

Итак, растворяясь в металле, водород занимает междоузельные положения и расширяет решетку. Кроме того, в окрестности внедренного атома происходит искажение решетки металла, т. е. так называемая релаксация. Таким образом, процесс растворения водорода может генерировать в кристалле поля упругих напряжений. Кроме того, в работе [26-32] было установлено, что поля напряжений могут быть ответственны за силы, ограничивающие возможность достижения высоких концентраций водорода в массивных палладиевых образцах, а релаксация этих полей способствует увеличению поглощения водорода.

Никель. В узком диапазоне концентраций смеси водорода и никеля могут образовываться лишь несколько различных структур, с очень разными свойствами.

Из потенциального состава можно выделить три разные области. Эти области соответствуют так называемой α -фазе с максимальным отношением водорода к металлу, Н/М, около 0,03, β -фаза с Н/М около 0,6 и областью двухфазной смеси. По той же методике в [28] было обнаружено, что содержание водорода в никеле изменяется прерывисто от состава α -фазы до состава β -фазы.

При комнатной температуре, наиболее стабильной формой никеля является гранцентрированной кубической (ГЦК) структура α -никель. Это довольно мягкий металлический материал, который может растворить лишь очень небольшую концентрацию водорода, не более 0,002 масс.% при 1455°C, и только 0,00005 масс.% при 25°C. Фазу твердый раствор с растворенным водородом, который поддерживает такую же кристаллическую структуру, что и исходный никель называется альфа-фазой [26-33].

1.3 Физические основы процессов радиационно-стимулированной диффузии водорода в металлах и сплавах

1.4 Диффузия водорода в металле

Диффузия является одним из важнейших процессов переноса в металле. Теория диффузии в твердых телах основана на фундаментальных представлениях физической кинетики и неравновесной термодинамики, тесно связана с учением о дефектах в кристаллах.

Диффузия – это процесс перемещения атомов в материале. Многие реакции в твердых телах и жидкостях зависят от диффузии. Структурный контроль в твердом теле для достижения оптимальных свойств также зависит от скорости диффузии [36].

Атомы двигаются по всему объему тела, с помощью быстрые колебаний с малой амплитудой относительно положения равновесия. Такие колебания возрастают с температурой. А также, при любой температуре очень малая часть атомов имеет достаточную амплитуду для перехода от одного положения атома к другому. Доля атомов, обладающих этой амплитудой, заметно возрастает при повышении температуры. При переходе из одного положения равновесия в другой атом проходит через более высокое энергетическое состояние, так как атомные связи искажаются и разрушаются, а увеличение энергии обеспечивается тепловыми колебаниями. Как и следовало ожидать, дефекты, особенно вакансии, играют весьма важную роль диффузионного процесса, а также на тепловые колебания атомов.

Таким образом, под диффузией понимают перемещение атомов в кристаллическом теле на расстояния, превышающие среднее межатомные для данного вещества. Диффузия может осуществляться по вакансионным и межузельным механизмам [43-45].

Математическая интерпретация диффузии в твердых телах, описывается двумя законами Фика: первый закон диффузии Фика

рассматривает ситуацию в изотропной среде, где поток j ($\text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$) прямо пропорционален градиенту концентрации $\partial C / \partial x$ ($\text{moles} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$), а коэффициент диффузии D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) считается постоянным при данной температуре.

$$J = -D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}, \quad (1.1)$$

В нестационарном состоянии применяется второй закон Фика, а (2) - его фундаментальное дифференциальное уравнение, точное решение которого меняется для разных задач в зависимости от граничных условий, налагаемых физической ситуацией.

Для того, чтобы решить данный задание, необходимо использовать уравнение диффузия, которое является основным уравнением в науке исследования процесса диффузии.

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial \tau} = D(x) \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1.2)$$

где, x — радиальная координата; D — коэффициент диффузии; τ — время диффузии водорода, n — концентрация водорода [36].

Коэффициента диффузии по закону Арренуса имеет вид:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{ак}}{RT}\right), \quad (1.3)$$

где D_0 - предэкспотенциальный фактор, $E_{ак}$ - энергия активации диффузии и R - газовая постоянная [36].

Облучение металлов насыщенных водородом, например, электронами, сопровождается генерацией в водородной подсистеме металла колебательно-возбужденных состояний, в данном случае диффузия описывается уравнением:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial \tau} = D^{эф}(x) \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

где $D^{эф}$ - эффективный коэффициент диффузии, он определяется следующим уравнением:

$$D^{эф} = \frac{\Gamma_{ex}}{\Gamma + \Gamma_{ex}} D_0 \exp\left(-\frac{E_{ак}}{\hbar\omega}\right) \quad (1.5)$$

где Γ_{ex} - скорость генерации, Γ – скорость релаксации, $\hbar\omega$ - энергия колебаний [44-46].

1.5 Укорение диффузии при облучении

Диффузия в металлах протекает через дефекты решетки, в частности точечные дефекты. Как правило, эти дефекты предоставляются как термодинамические нарушения решетки. Их концентрация резко падает с понижением температуры. В «радиационной усиленной диффузии» концентрации избыточных точечных дефектов создаются падающим излучением, например, высокоэнергетические проекты. Таким образом, улучшается не только обычный путь диффузии, но и каналы могут быть открыты с помощью дефектных видов, которые недоступны при нормальной термически активированной диффузии.

Из [37], что быстрое облучение тяжелых ионов создает дефекты. Известно, что диффузия происходит с помощью дефекта. Поэтому диффузия будет увеличена, если концентрация популяции дефектов будет увеличена. Концентрация дефектов, вызванных воздействием тяжелых ионов, зависит от конкурирующих процессов, локальной скорости производства, реакции с другими видами, таких как рекомбинация вакансионно-интерстициальных, точечных дефектных реакций с поглотителями и диффузией в локальный объем или из него. Диффузия атомов решетки с помощью вакансионного механизма дается формулой

$$D_a^v = f_v D_v C_v \quad (1.4)$$

Где D_v - коэффициент диффузии вакансий, C_v - концентрация вакансий, f_v - коэффициент корреляции. Если другие механизмы диффузии вносят вклад, такие как междоузлия или ди-вакансия, то общий коэффициент диффузии определяется выражением

$$D_a^v = f_v D_v C_v + f_i D_i C_i + f_{2v} D_{2v} C_{2v} \quad (1.5)$$

Если облученный образец отожжен, скорость диффузии увеличивается с температурой, при которой дефекты подвижны, эти дефекты движутся вокруг, пытаясь выбраться из твердого тела, так как они присутствуют при концентрации выше, чем что для термодинамического равновесия. Таким образом, коэффициент диффузии, поскольку он пропорционален концентрации дефектов, усиливается облучением. Следовательно, скорость диффузии в системе также будет повышаться с температурой.

Развитие радиационно-индуцированных вакансий и междоузельных концентраций происходит из-за конкурирующих процессов. Дефекты могут быть потеряны либо путем рекомбинации, либо поглощения в раковине дефекта (например, пустота, дислокация, дислокационная петля, граница зерен, осадок).

Локальное изменение концентрации дефектов различных видов дефектов является чистым результатом локальной скорости производства, реакции с другими видами и диффузией в локальный объем или из-за расхождения потока или из него.

Коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий различны на порядки, поэтому их развитие определяется появлением процессов, зависящих от их относительных концентраций и коэффициентов диффузии. Например, при низких температурах облучения и низкой начальной плотности стока, первый процесс удаления дефектов из твердого тела - это рекомбинация, вызванная диффузией междоузлий (которые гораздо более подвижны, чем вакансии). По мере того, как популяции продолжают расти из-за продолжающегося облучения, междоузлия сначала находят раковины, что приводит к уменьшению их концентрации и соответствующему увеличению концентрации вакансий.

Из работ [38], можно сделать вывод, что ионизирующее облучение приводит к увеличению скорости диффузии, а также может привести к образованию радиационных дефектов.

1.6 Структура металла при облучении ионизирующим излучением с энергией ниже порога образования радиационных дефектов

Термин «ионизирующее излучение» относится к излучению, которое обладает достаточной энергией для освобождения электронов от атомов или молекул при взаимодействии с ними. Ионизирующее излучение состоит из энергетических частиц (таких как протоны, альфа, ионы) или электромагнитных волн (гамма, рентгеновское излучение), движущихся с высокой скоростью с различными энергиями (от KeV до TeV).

Ионное облучение является более общим термином, поскольку оно включает облучение от широкого круга частиц, включая альфа, бета и гамма-лучи. Заряженные частицы, такие как ионы (высокое атомное число и энергия), протоны и нейтроны, могут взаимодействовать с веществом с помощью ряда различных механизмов [37].

Из [10] знаем, что облучение глубоко изменяет микроструктуру металлов и сплавов, что отражается на замечательных изменениях как физических, так и механических свойств. Примеры влияния облучения при изменении микроструктуры металлов и сплавов включают:

- формирование и рост ошибочных дислокационных петель;
- формирование дефектных кластеров и увеличение тетраэдров дефектов укладки;
- образование и рост пустот и пузырьков;
- растворение или зарождение и рост осадков;
- аморфизации;

- трансмутации элементов, приводящих к образованию газов, таких как H и He.

Менее заметными, но не менее важными эффектами облучения являются усиление диффузии растворенных веществ и радиационной сегрегации, которая может приводить к большому увеличению концентрации растворенного вещества в поглотителях дефектов, таких как границы зерен, свободные поверхности, пустоты и дислокации. Эти локальные изменения состава могут привести к нестабильности фазы или зарождению осадка.

Событие радиационного повреждения описывает перемещение атомов из их узлов решетки энергетической частицей и служит основой для понимания всех эффектов облучения в структурном сплаве. Количественное описание количества и пространственного расположения вакансий и междоузлий, создаваемых нейтроном, необходимо для понимания физических и механических эффектов облучения. Событие радиационного повреждения инициируется передачей энергии от падающего нейтрона в твердое тело и состоит из нескольких различных процессов, включая:

- смещение атома из его узла решетки (создание первичного стучащего атома);
- прохождение перемещенного атома через решетку и создание дополнительных стучащих атомов;
- производство каскада смещения (сбор точечных дефектов, создаваемых основным атомом замедленного действия при его замедлении).

Дефектные кластеры. Некоторые из наиболее важных последствий облучения на микроструктуре происходят из-за кластеризации дефектов. Дислокационные петли типа «Франка» легко образуются в облученных сплавах, используемых в реакторах. Фрэнкские петли имеют предвзятость для междоузлий, что оказывает сильное влияние на развитие облученной микроструктуры; они также влияют на поведение деформации и, следовательно, пластичность и упрочнение облученных материалов. Образование пустот приводит к изотропному объемному набуханию, которое

влияет на стабильность размеров твердого вещества. Оба процесса зависят от зарождения и роста дефектных агрегатов.

Дислокации. Зарождение дислокационных петель представляет собой, по существу, процесс кластеризации, в котором достаточно одного типа дефектов одной точки, при наличии другого точечного дефектного типа, должен быть создан эмбрион критического размера, который будет выживать и расти. Кластер будет уменьшаться или расти в зависимости от чистой скорости поступления дефектов в кластеры. Значительная доля точечных дефектов, возникающих при облучении каскадным повреждением, представлена в виде подвижной и неподвижной вакансии и междоузельных кластеров, так что свободно мигрирующие междоузлия и вакансии производятся в неравном количестве. Это привело к концепции смещения производства, как основную движущую силу для эволюции микроструктуры при каскадном облучении и основывается на предположении, что дефекты в кластерах не ведут себя как свободно мигрирующие дефекты. Фактически, междоузельные кластеры могут быть мобильными и демонстрировать одномерное и трехмерное скольжение.

В некоторых случаях кластеры остаются мобильными до очень больших размеров, хотя обычно наблюдается тенденция к сидящему состоянию с увеличением размера. Эта картина формирования дефектов описывает асимметрию или смещение в производстве свободно мигрирующих точечных дефектов в условиях каскадного повреждения из-за двух источников: первое разница в доли вакансий и междоузлий, которые агломерируются в первичные кластеры, и второе разница в термической стабильности и подвижности вакансий и междоузельных кластеров.

В каскадных условиях, помимо вероятностный характер скачков точечного дефекта, случайная генерация в пространстве и времени кластеров также вводит флуктуации потоков точечных дефектов в приемники [39].

Пустоты. Облучение пересыщение вакансий приводит к образованию пустых зародышей и росту. Однако для роста пустоты требуется еще одно

условие - наличие смещенного приемника. Так как вакансии и междоузлия создаются в равных количествах, и рекомбинация не изменяет этот баланс, для получения избытка вакансий, которые могут группироваться и расти до пустоты, требуется поглотитель, который смещен к междоузлийному поглощению.

Пустоты являются нейтральными поглотителями (не проявляющими смещения к вакансиям или междоузлиям), поэтому относительная скорость поглощения вакансий над междоузлиями обусловлена преимущественной потерей междоузлий к дислокациям. Пустота зародышеобразования является чувствительной функцией дозы, мощности дозы и температуры [36-48].

2. Методы исследования и эксперимента

2.1. Способы насыщения металлов водородом

Как мы уже знаем, что проникновение водорода в металлы реализуется через следующие этапы: адсорбция молекул, их диссоциация на атомы, абсорбция атомов, диффузия в объеме выход атомов на обратной стороне, рекомбинация атомов в молекулы водорода, десорбция молекул [8]. Роль каждого этапа в зависимости различных условия, может меняться.

Поглощение (то есть, на процесс насыщения) водорода металлами зависит не только от типа металла, но и от его дефектной структуры решетки, где бы мог скапливаться водород (молекулярный водород или его соединения).

Например, на кинетику поглощения титаном водорода существенно влияет также личина и форма микрзерна. Титан, имеющий структуру, состоящую из вытянутых зерен, в несколько раз быстрее поглощает данное количество водорода, чем титана, имеющий равноосную структуру.

На основе выше сказанного явления, учеными и инженерами были разработаны различные методы насыщения металлов водородом. Это метод Сивертса, метод электролитического насыщения, метод насыщения из водородной плазмы и множества других.

2.2 Насыщение металлов водородом методом Сивертса

Сутью метода Сивертса или как его еще называют, метод насыщения водородом из газовой фазы при нагревании, состоит в том, чтобы заполнить камеру, в котором находится образец чистым водородом. Затем необходимо нагреть образец и поднять давление водорода.

Так, например, из [45] следует, что при нагреве титана в атмосфере водорода он поглощает водород до установления равновесной концентрации, которая зависит от давления водорода в атмосфере. Доказано, что

равновесное распределение водорода между газовой фазой и металлом достигается при

$$[Hx]_{Ti} = K\sqrt{P_{H_2}}; \quad (2.1)$$

где $[Hx]_{Ti}$ – концентрация водорода в твердом растворе; P_{H_2} - давление водорода в газовой фазе; K - коэффициент распределения водорода.

Скорость поглощения водорода становится значительной при температуре выше 300°C и быстро увеличивается при дальнейшем повышении температуры. При этих температурах на поверхности титана образуется гидрид титана, после образования которого поглощение водорода происходит с постоянной скоростью. Скорость поглощения титаном водорода может резко уменьшаться, если на поверхности имеется окисная пленка.

2.3 Насыщение металлов водородом при электролизе

Метод насыщения металла водородом при электролизе аналогичен высокотемпературному наводороживанию. Это обусловлено тем, что на поляризуемом металле выделяются ионы водорода, действие которых похоже действию водорода (диссоциированного при высокой температуре и ионизированного на поверхность металла).

Путем подбора концентрации электролита и плотности тока, которые позволят добиться такой концентрации ионов водорода на катоде, которая будет эквивалентна давлению в сотни атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при нормальном давлении. А также к более энергетическому внедрению водорода в решетку металла способствует электрическое поле.

Например, поглощение водорода при коррозии или катодной поляризации титана складывается из процесса разряда ионов водорода до атомов с последующей диффузией части атомов водорода внутрь металла. Благодаря малой растворимости водорода при комнатной температуре (0,002

вес.%) и низкому коэффициенту его диффузии ($D_{\alpha Ti} \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$) на поверхности титана в процессе коррозии или катодной поляризации возникает чисто гидридной слой – γ -фазы. Наличие гидридных слоев толщиной до 5...7 мкм, возникающих при длительным пребывании титана в кислотах, наблюдалось на титановых шлифах непосредственно в микроскоп [48].

2.4 Высоковакуумная установка для исследования термо – и радиационно- стимулированного газовыделения

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 газовыделени (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.

При нагреве металлического образца в вакууме, то с его поверхности начинает выходить (десорбируется) газ. Этот метод исследования

поверхности называется термодесорбционной спектроскопией. По способу нагрева существует два вида десорбции: это тепловая и радиационно-стимулированное.

Адсорбированные частицы с поверхности, обладают определенной энергией связи с поверхностью образца, и скорость их десорбции определяется фактором Больцмана. Нагрев поверхности образца приводит к увеличению скорости десорбции, а десорбированные частицы могут быть обнаружены в газовой фазе при помощи масс-спектрометра.

Методы десорбции с использованием температурной программы являются важными методами определения кинетических и термодинамических параметров процессов десорбции или реакций разложения. Образец нагревают с помощью программы температуры $\beta(t) = \frac{dT}{dt}$ (при этом температура T обычно является линейной функцией времени t) и измеряется парциальное давление атомов и молекул, происходящих из образца масс-спектрометрией. Когда эксперименты проводятся с использованием четко определенных поверхностей монокристаллических образцов в камере с ультравысоким вакуумом с непрерывной накачкой, то эту экспериментальную методику часто называют также термодесорбционной спектроскопией [44-45, 47,48].

2.5 Методика исследования термо-стимулированного десорбции

Установка (рисунок 2.1) для изучения термостимулированного выхода водорода из металлов разработана сотрудниками НИ ТПУ, более детальное описание представлено в [4, 5, 6]. Она состоит из системы высоковакуумной камеры и насосов, системой нагрева и облучения электронами образцов, масс-спектрометрами. Высокий вакуум достигается за счет: форвакуумный насос 9 (ISP-250 С), турбомолекулярных насосов 4 (Shimadzu EISO4M) и 5 (ATH 300). Вакуумная система откачки позволяет достигать минимальное давление равное 10^{-7} торр, во всех аналитических камерах. Используя

вакуумметры Stabil-Ion произведенные фирмой Granville-Philips осуществляется контроль вакуума в камерах.

Исследование газовыделения при линейном нагреве проводилось с помощью внешнего нагрева камеры осуществлялись нагревателем изготовленным из нихромовой нити 12, (нагрев до температуры ~ 1000 °C). Внешний нагреватель 12 рисунок 2.1 представляет собой кварцевую трубку, на которую намотана спираль из нихрома, закрытая теплоизолятором. Температура образца измеряется в камере нагрева с помощью хромель-алюмелевой термопары 23.

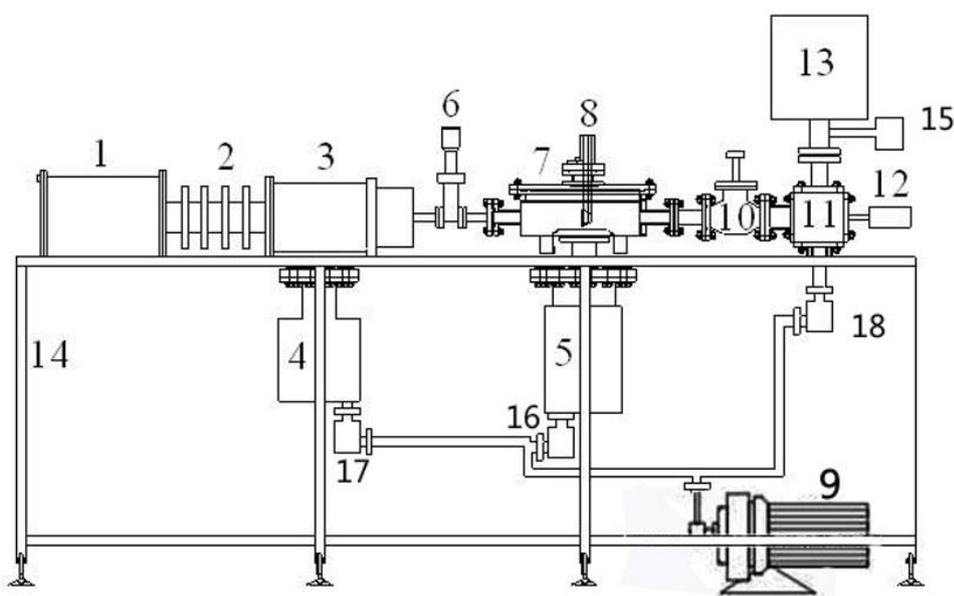


Рисунок 2.1 – внешний вид вакуумной части установки для исследования ТСГВ/РСГВ: 1 – блок питания электронной пушки; 2 – изолятор электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 – турбомолекулярный насос (НВТ 100 ФО); 5 – гибридный турбомолекулярный насос (АТН 300); 6 – высоковакуумный затвор; 7 – камера; 8 – ячейка для электронного и рентгеновского облучения образцов; 9 – форвакуумный насос (ISP-250 С); 10 – высоковакуумный вентиль; 11 – камера внутреннего нагрева образца; 12 – камера внешнего нагрева образца; 13 – масс-спектрометр; 14– цельносварная станина, 15 – вакуумметр, 16,17,18 – магнитные клапаны.

В камере 7 рисунок 2.1 на отдельных фланцах могут размещаться (по очереди, в зависимости от задачи) либо охлаждаемый до азотных температур держатель образца, либо ячейка для изучения проницаемости водорода через металлические мембраны. Установка оснащена системой автоматизации, управляется компьютерной программой Project (разработанной совместно с кафедрой медицинской электроники НИ ТПУ), позволяет производить линейный нагрев образцов от 20 до 1000 °С со скоростью от 0,1 до 5 °С/с., и одновременно регистрировать температуру и данные с масс-спектрометра. Система позволяет отслеживать интенсивности до шести масс-спектров выделяющихся из образца газов в процессе электролиза и (или) облучения [44-45, 47,48].

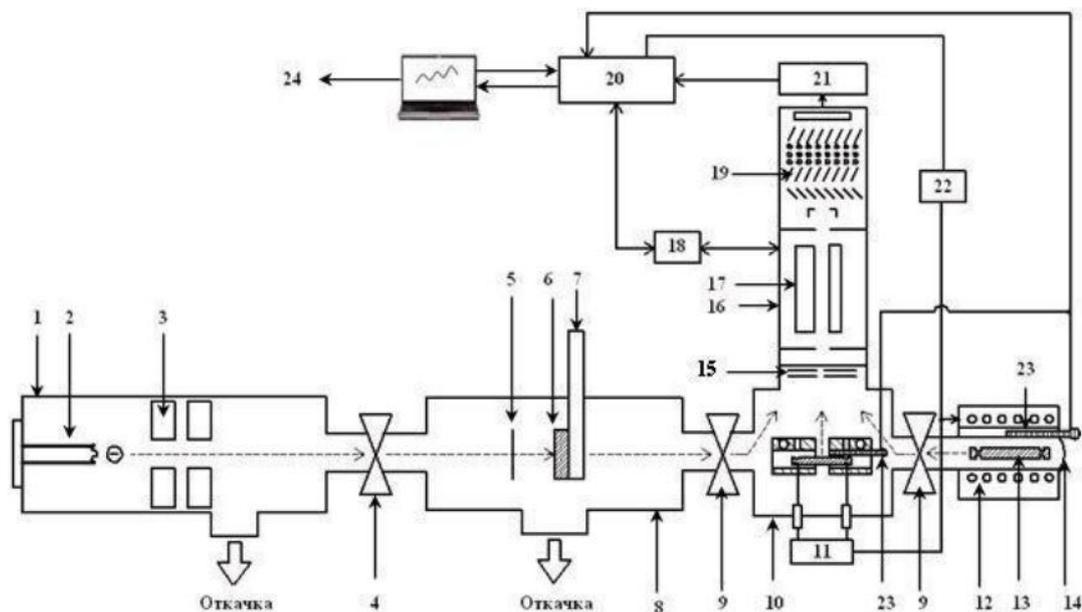


Рисунок 2.2 – функциональная схема установки для исследования ТСГВ/РСГВ которая состоит из электронной пушки (1), катодного блока электронной пушки(2), фокусирующей системы электронной пушки (3); высоковакуумный ж затвор (4), флажок (вольфрамовая фольга для измерения тока электронов)(5),камера для радиационно-стимулированных о исследований (6), устройство охлаждения образца в камере (7), титановая

вакуумная камера (8), высоковакуумные вентили (9), камера высокотемпературного нагрева образца (2000 °С и выше) (10), блок высокотемпературного нагрева (11), внешний нагреватель (12), образец низкотемпературного нагрева (до 1000 °С)(13), камера внешнего нагрева (14), ионизатор п масс-спектрометра (15); масс-спектрометр (16); квадрупольный масс-анализатор масс-спектрометра(17); блок управления масс-спектрометром (18), вторичный электронный умножитель (19), система автоматизации (20); усилитель сигнала с ВЭУ (21), блок внешнего нагрева(22), термопары(23), компьютер (24).

2.6 Методика исследования радиационно-стимулированной десорбции

Влияние ускоренных электронов на образцы, осуществлялось с помощью исследовательского комплекса представленного на рисунке 2.1. (упрощенная схема эксперимента представлена на рисунке 2.2.). Энергия, при которой можно производить облучение ускоренными электронами лежит в диапазоне 10–120 кэВ, при этом ток на поверхности можно изменять до 1 мА. Измерения тока электронов производится непосредственно с образца, при этом перед образцом расположена вольфрамовая фольга (на рис. 2.3. не представлена) позволяющая перекрывать образец от прямого облучения поверхности электронами, без нарушения вакуума.

Для проведения радиационно-стимулированного газовыделения (РСГВ) с одновременным подогревом образца был разработан нагревательный элемент. Нагревательный элемент позволяет, как поддерживать постоянную температуру на образце, так и производить линейный нагрев во время облучения. Нагревательный элемент 3 закреплен на съёмном фланце 1, а при помощи вакуумного разъёма был подведен источник питания 2, позволяющий производить как линейный, так и импульсный нагрев образца, используя программу Project, при этом

температура на поверхности образца за счет источника питания может достигать ~ 500 °С. Для получения тока с поверхности образца при облучении ускоренными электронами и изменения температуры, в процессе облучения, поверхности исследуемого образца была подведена хромель-алюмелевая термопара и токосъёмник, что позволило получать величину тока и температуры непосредственно с поверхности образца во время облучения [47,48].

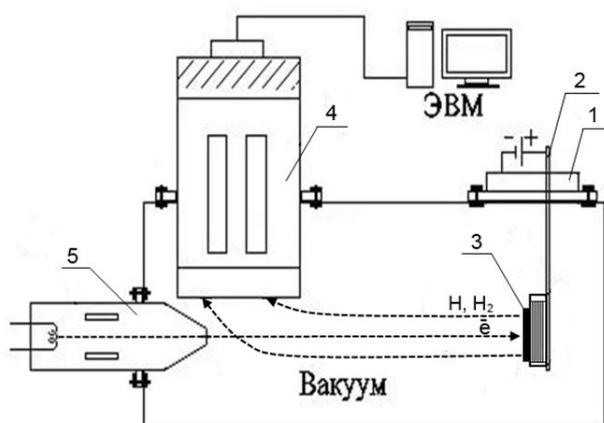


Рисунок 2.3 – схема эксперимента для исследования радиационно-стимулированного газовыделения: 1 – съёмный фланец с нагревателем образца; 2 – источник питания с нагревательным элементом; 3 – образец; 4 – масс-спектрометр; 5 – электронная пушка.

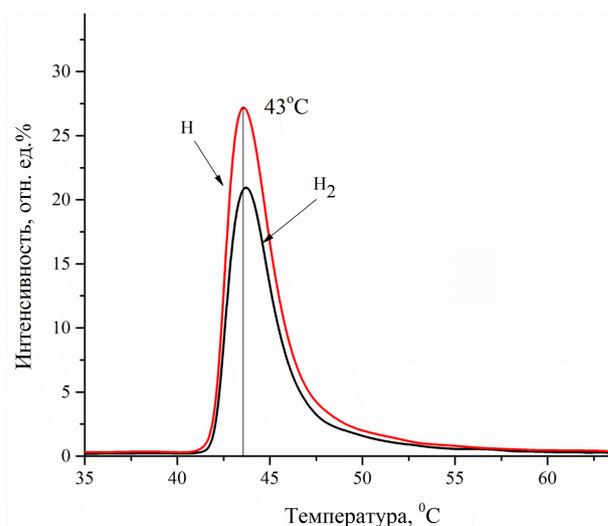


Рисунок 2.4 – газовыделение водорода из Pd-40Ag в процессе облучения электронами

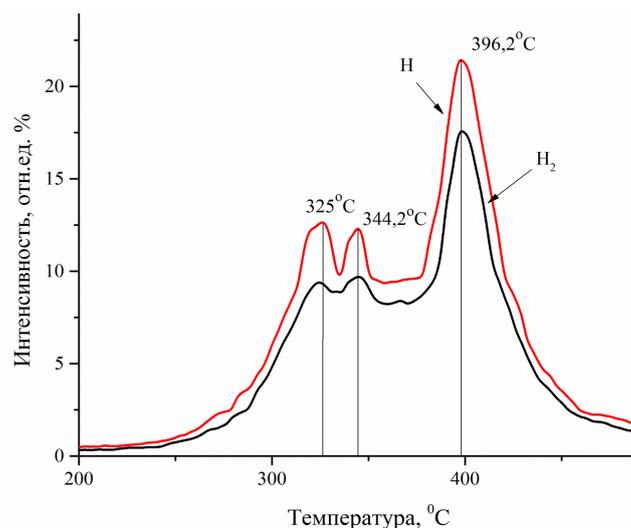


Рисунок 2.5 – спектры термостимулированного газовыделения водорода из сплава Pd-40Ag

Примеры результатов исследования тремо- и радиационно-стимулированного выхода водорода из сплава Pd-40Ag представлены на рисунках 2.4 и 2.5.

Энергия активации для спектра ТСГВ:

$$E_{\text{desТСГВ1}} = kT_m \left(\ln \frac{\nu_1 T_{m1}}{\beta} - 3,64 \right) = 1,7 \text{ эВ};$$

$$E_{\text{desТСГВ2}} = kT_m \left(\ln \frac{\nu_1 T_{m2}}{\beta} - 3,64 \right) = 1,76 \text{ эВ};$$

$$E_{\text{desТСГВ3}} = kT_m \left(\ln \frac{\nu_1 T_{m3}}{\beta} - 3,64 \right) = 1,9 \text{ эВ}.$$

где k - постоянная Больцмана $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$, $T_{m1} = 598\text{K}$,
 $T_{m2} = 617,2\text{K}$, $T_{m3} = 669,2\text{K}$, $\nu_1 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\beta = 1 \text{ K/с}$.

2.7 Особенности применения установки ТСГВ\РСГВ

С помощью установки ТСГВ\РСГВ кроме водорода, можно еще исследовать выходы других примесных газов. Это возможно благодаря масс-спектрометру, который позволяет регистрировать низко примесные газы, такие как С,СН, О и ОН [9]. Примеры результатов исследования тремо- и радиационно-стимулированного выхода примесей из сплава Pd-40Ag представлены на рис.2.6 и 2.7 [48].

Полученные результаты позволяют определить энергию активации примесей представленных на рисунках 2.6 и 2.7. Расчеты энергии активации из рисунка 2.6 представлены в таблице 1.

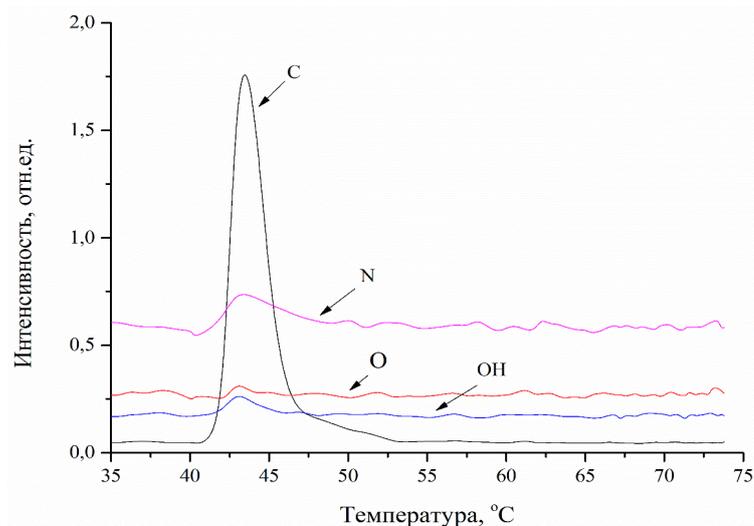


Рисунок 2.6 – газовыделение C, CH, O и OH из Pd-40Ag в процессе облучения электронами

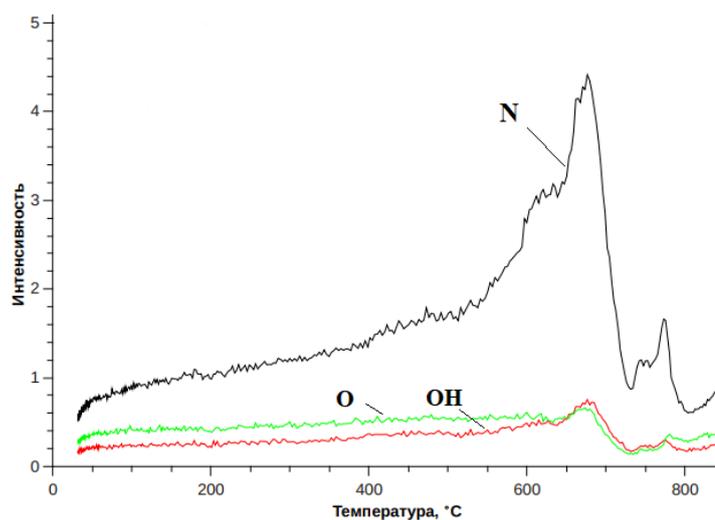


Рисунок 2.7 – спектры термо-стимулированного газовыделения C, CH, O и OH из металла VT1-0

Таблица 2.1 – Результаты расчета энергии десорбции

№	kT_m	Примесь (газ)	$E_{desTCFB}$
1	954,38	C	2,73
2	946,38	N	2,71
3	946,55	O	2,72
4	946,5	OH	2,72

3. Моделирование термо- и радиационно-стимулированного газовыделения из Ti, Zr, Pd и Ni.

3.1 Метод конечных элементов

В основе моделирования был выбран метод конечных элементов (метод конечных разностей). Данный метод является самым старым из методов, применяемых для получения численных решений дифференциальных уравнений, и первое приложение приписывается Леонхард Эйлер (1707-1783) в 1768 году.

Идея конечно-разностных методов на самом деле довольно проста, так как она соответствует оценке производной соотношением двух разностей в соответствии с теоретическим определением производной.

Метод конечных элементов был разработан для решения задач строительной механики и теории упругости ещё до возникновения вычислительной техники, в 30-х годах XX века. Метод представляет собой, по сути, семейство проекционных подходов к решению уравнений и вариационных подходов для минимизации функционалов [49].

С появлением вычислительной техники метод конечных элементов получил широкое распространение и стал использоваться для решения многих задач, включая задачи дифференциальных уравнений в частных производных.

Основные понятия метода конечных элементов: разностная сетка (Рис. 3.1), сеточная функция, шаблон, аппроксимация.

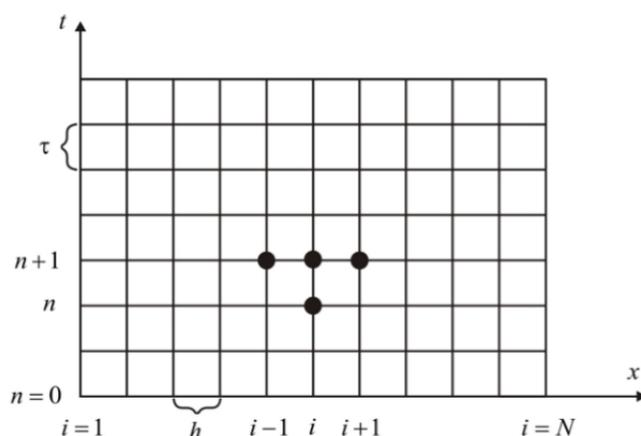


Рисунок 3.1 – Разностная схема

Во время использования метода конечных разностей для задачи диффузии твердое тело (пластина) представляем виде совокупности узлов. Далее заменяя частные производные дифференциального уравнения, конечными разностями получаем систему линейных алгебраических уравнений.

Уравнение 1.2 позволит нам определить диффузию, как локальной характеристики в каждом узле. В итоге у нас получится незамкнутая система, а для ее замыкания используем граничные условия. В результате у нас получится замкнутая система линейных алгебраических уравнений, которую будем решать численным методом с использованием электронно-вычислительной машины [49-52].

3.2. Модель расчета для образцов конечной толщины и полубесконечных образцов

1. Диффузия в неограниченный образец ($-\infty < x < +\infty$) с нулевой начальной концентрацией $n(x, 0) = 0$.

Из бесконечно тонкого слоя (мгновенный источник q в точке x_0):

$$n(x, t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-(x - x_0)^2 / 4Dt\right].$$

В частном случае, если $x_0 = 0$:

$$n(x, t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-x^2 / 4Dt\right].$$

Концентрационные кривые, описывающие зависимость концентрации от положения (координаты x) для различных моментов времени, приведены на рисунке 1. Площадь под кривой в любой момент времени равна q . С течением времени кривые расплываются, а максимум понижается по закону

$$t^{-1/2}.$$

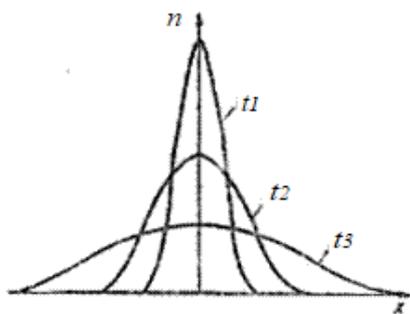


Рисунок 3.2 – Концентрационные кривые для диффузии из бесконечно тонкого слоя в неограниченный образец ($t_3 > t_2 > t_1$)

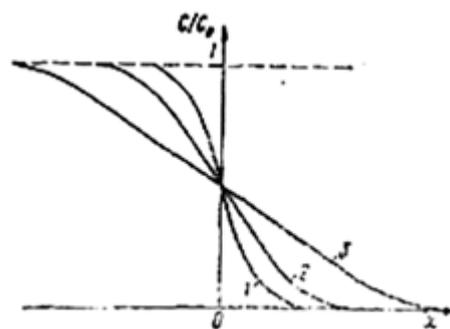


Рисунок 3.3 – Концентрационные кривые для диффузии из полубесконечных образцов

Концентрация вещества, распространяющегося по плоскости из источника, расположенного в точке $r=0$, на расстоянии r от источника в момент времени t описывается выражением:

$$n(r,t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-r^2 / 4Dt\right].$$

В точке $r=0$ концентрация убывает по закону t^{-1} . Аналогичное выражение для точечного источника в объеме имеет вид:

$$n(r,t) = \frac{q}{8(\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-r^2 / 4Dt\right].$$

В точке $r=0$ концентрация убывает по закону $t^{-3/2}$.

2. Диффузия в полуограниченном образце ($0 < x < \infty$) с начальной концентрацией n_0 :

$$n(x,t) = \frac{n_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\pi Dt}}\right)$$

Концентрационные кривые приведены на рисунке 2 ($t_3 > t_2 > t_1$).

3. Диффузия в образце конечных размеров ($0 < x < l$).

В пластину ($0, l$) с нулевой начальной концентрацией и постоянной концентрацией (n_0) на концах:

$$n(x,t) / n_0 = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right] \times \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l}.$$

Концентрационные кривые приведены на рисунке 3 для различных значений Dt/l^2 [49-50].

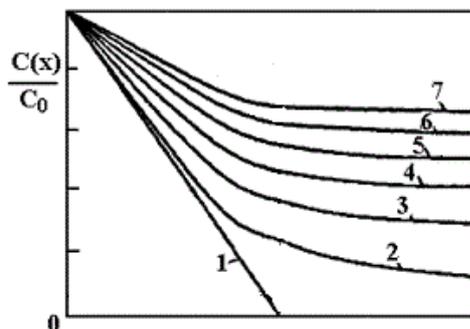


Рисунок 3.4 – Концентрационные кривые для пластины $(-l, l)$ с нулевой начальной концентрацией и постоянной концентрацией (n_0) на концах для различных значений Dt/l^2 .

3.3 Численное решение уравнения термостимулированной диффузии и выхода водорода

Для моделирования процессов термодесорбции водорода используя уравнение диффузии водорода в металлах, которое является необходимым уравнением для определения диффузии. Данное уравнение представляется ниже [36]:

$$\frac{\partial n^{\vartheta}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n^{\vartheta}(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

Данное уравнение 3.1 будем решать методом конечных разностей на равномерной сетке. Для этого разобьем пластину на $N-1$ равных промежутков, то есть построим конечно-разностную схему (см. рис. 3.1).

Далее заменим дифференциальные операторы уравнения 3.1 на их конечно разностные аналоги. Для удобства решения заменим n^{ϑ} на n :

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

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

В результате аппроксимации частных производных соответствующими конечными разностями получаем следующую систему линейных алгебраических уравнений:

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

Полученную систему можно свести к наиболее общему виду:

$$A_i n_{i+1}^{n+1} - B_i n_{i,j}^{n+1} + C_i n_{i-1,j}^{n+1} = F_i; \quad (3.2)$$

где:

$$\begin{cases} A_i = \frac{D}{h^2} \\ B_i = \frac{D}{h^2} + \frac{1}{\tau} \\ C_i = \frac{D}{h^2} \\ F_i = -\frac{1}{\tau} n_i^n \end{cases} \quad (3.3)$$

Такие уравнения называют трехточечными разностными уравнениями второго порядка. Система (3.2) имеет трехдиагональную структуру. В связи с тем, что рассматривается нестационарная задача, систему (3.2) необходимо решать на каждом шаге по времени. Для этого необходимо определить α_i и β_i , их определим с помощью выражения $n_i = \alpha_i n_{i+1} + \beta_i$. Тогда:

$$\begin{cases} \alpha_i = \frac{A_i}{B_i - E_i \alpha_{i-1}} \\ \beta_i = \frac{C_i \beta_{i-1} - F_i}{B_i - C_i \alpha_{i-1}} \end{cases} \quad (3.4)$$

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

Итак,

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Gamma_{ex} L_{ex} n(0, t) - \vartheta_D^{\vartheta} n^{\vartheta}(0, t) \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{v_D}{D} n_1 = \frac{1}{l_D} n_1 \quad (3.6)$$

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

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right|_{x=0}^{n+1} \quad (3.7)$$

Используя соотношение (3.6) получим:

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

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

Тогда,

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

Или:

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

Таким образом,

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{2D\tau l_D}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} \\ \beta_1 = \frac{h^2 l_D n_1^n}{h^2 l_D + 2D\tau(h + l_D)} \end{cases} \quad (3.7)$$

Определим n_N используя правое граничное условие.

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

$$\left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=d} = -\frac{v_D}{D} n_N = -\frac{1}{l_D} n_N \quad (3.8)$$

Для данного случая воспользуемся разложением рядом Трейлера

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

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

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

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

Таким образом,

$$n_N^{n+1} = \frac{h^2 l_D n_N^n + 2D\tau l_D \beta_{N-1}}{h^2 l_D + 2D\tau [h + l_D (1 - \alpha_{N-1})]} \quad (3.9)$$

Аппроксимация дифференциального уравнения 3.1 с граничными условиями 3.5, 3.8, конечноразностной 3.3 и 3.8 выполнена с первым порядком точности по времени t и вторым по пространственной координате h . При этом неявная разностная схема является абсолютно устойчивой, т.е. можно проводить интегрирование краевой задачи (3), (4) с любым разностным шагом по времени. Шаг по времени выбирается таким образом, чтобы весь интервал времени разбивался хотя бы на 1000 шагов [50-51].

В результате взаимодействия металла с водородом могут образовываться металлические гидриды, исключением не стали титан, цирконий, палладий и никель. Уравнение диффузии описывающее разложение металлического гидрида, имеет вид[46]:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} - D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = \Psi(x,t); \quad (3.10)$$

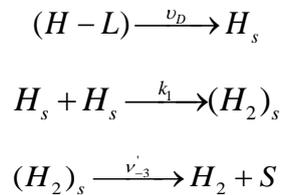
$$\Psi(x,t) = 2k_0(t)f(x,t), (cm^{-3}c^{-1}) \quad (3.11)$$

$f(x,t)$ - концентрация металлического гидрида. $k(t)$ - относительная вероятность распада металлического гидрида. Решением уравнения является:

$$f(x,t) = f(x,0) \exp \left[-\int_0^t k_0(\tau) d\tau \right]. \quad (3.12)$$

Для решения уравнения 3.10 воспользуемся теми же аппроксимациями, которыми было решено уравнение 3.1.

После диффузии атома водорода в объеме металла, далее эти атомы на поверхности рекомбинируют в молекулы. Данный процесс описывается стадийной моделью, которая имеет вид:



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

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= \nu_D n(0,t) \sigma_1 N - k_1 N_1^2 \\ \frac{dN_2}{dt} &= k_1 N_1^2 + \nu_D n(0,t) \sigma_2 N_1 - \nu_{-3} N_2 \\ N_0 &= N + N_1 + N_2 \end{aligned}$$

Решая уравнение диффузии с учетом стадийной модели, это позволяет определить поток выходящих молекул:

$$I = \nu_{-3} N_2$$

3.4. Численное решение уравнения радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода

Моделирование процесса радиационно-стимулированной десорбции водорода производилось на основании решения уравнения Фика. Облучение металлов насыщенным водородом, например, электронами, сопровождается генерацией в водородной подсистеме металла колебательно-возбужденных состояний, в данном случае диффузия описывается двумя уравнениями [45,46]:

Первое – диффузия возбужденных состояний:

$$\frac{\partial n^v(x,t)}{\partial t} - D^v \frac{\partial^2 n^v(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x,t); \quad (3.13)$$

Граничные и начальные условия:

$$D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Gamma_{ex} L_{ex} n(0,t) - \nu_D^v n^v(0,t);$$

$$D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \Big|_{x=d} = -\nu_D^v n^v(d,t);$$

$$n^v(x,t) = 0.$$

Второе – диффузия невозбужденных состояний:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} - D^v \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x,t); \quad (3.14)$$

Граничные и начальные условия:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Gamma_{ex} L_{ex} n(0,t) - \nu_D n(0,t);$$

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

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

Коэффициент диффузии для колебательно-невозбужденной связи определяется по закону Ариунуса, а для колебательно-возбужденной связи определяется по формуле:

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

где $\hbar\omega$ - энергия колебательного состояния, определяется:

$$\hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{2 \cdot n(x,t) e^2}{\epsilon_0 m_p}};$$

где \hbar - постоянная планка, m_p - масса протона, ε_0 - диэлектрическая проницаемость, e - заряд электрона, $n(x,t)$ - начальная концентрация водорода.

Для решения двух диффузионных уравнений 3.13 и 3.14, связанных через граничные условия, найдем с помощью сложения первого (3.13) и второго (3.14) уравнения, а также соответствующих им граничных условий. Тогда:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(n^\nu + n)}{\partial t} - \frac{\partial^2(n^\nu D^\nu + nD)}{\partial x^2} &= 0; \\ -\frac{\partial^2(n^\nu D^\nu + nD)}{\partial x^2} \Big|_{x=0} &= -[\nu_D^\nu n^\nu(0,t) + \nu_D n(0,t)]; \\ \frac{\partial^2(n^\nu D^\nu + nD)}{\partial x^2} \Big|_{x=d} &= -[\nu_D^\nu n^\nu(d,t) + \nu_D n(d,t)]; \end{aligned}$$

Используя условие квазиравновесия между n^ν и n , вводим эффективные коэффициент диффузии и скорости, тогда получаем:

$$\begin{aligned} n^\nu D^\nu + nD &= n(x,t)D^{\text{эф}}; \\ D^{\text{эф}}(x) &= D + D^\nu \frac{L_{ex} \Gamma_{ex} \exp\left(-x\sqrt{\frac{\Gamma_1}{D^\nu}}\right)}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}}; \\ n^\nu \nu_D^\nu + n\nu_D &= n(x,t)\nu_D^{\text{эф}}; \\ \nu_D^{\text{эф}}(x) &= \nu_D + \nu_D^\nu \frac{L_{ex} \Gamma_{ex} \exp\left(-x\sqrt{\frac{\Gamma_1}{D^\nu}}\right)}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}}. \end{aligned}$$

Так как, концентрация возбужденных Н-связей в объеме металла меньше числа не возбужденных связей ($n^\nu(x,t) \ll n(x,t)$), благодаря этому задача сводится к решению одного диффузионного уравнения с приближениями по глубине:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{\text{эф}}(x)n(x,t) = 0. \quad (3.15)$$

до глубины $x \leq L$ - $D^{\text{эф}}(x) = D + D^v \frac{\Gamma_{\text{ex}} L}{\sqrt{D^v \Gamma_1 + v_D^v}}$, $v_D^{\text{эф}}(x \leq L) = v_D + v^v \frac{\Gamma_{\text{ex}} L}{\sqrt{D^v \Gamma_1 + v_D^v}}$;

а при $x \geq L$ - $D^{\text{эф}}(x) = D$, где $L \geq \left(L_{\text{ex}}, \sqrt{\frac{D^v}{\Gamma_1}} \right)$. $v_D^{\text{эф}}(x \geq L) = v_D$.

Соответственно с граничными условиями:

$$\begin{aligned} D^{\text{эф}} \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= -v_D^{\text{эф}} n(0, t); \\ -D^{\text{эф}} \frac{\partial n(x-0)}{\partial x} \Big|_{x=L} &= -D \frac{\partial n(x+0)}{\partial x} \Big|_{x=L}; \\ n(L-0) &= n(L+0). \end{aligned}$$

Где скорость колебательно-возбужденной связи определяется:

$$v_D^v = \frac{l_D}{\tau_0} \exp \left[-\frac{E_a}{\hbar \omega + k(T_0 + \beta t)} \right];$$

Где скорость колебательно-невозбужденной связи определяется:

$$v_D = \frac{l_D}{\tau_0} \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right]; \quad \tau = \tau_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right]; \quad \tau_0 \approx 10^{-13} \text{ с.}$$

При термический неравновесном состоянии водородной атмосферы, определяем:

$$\Gamma_D = v \exp \left[-\frac{E_D}{\hbar \omega} \right];$$

Данное уравнение 3.15 будем решать методом конечных разностей на равномерной сетке. Для этого разобьем пластину на N-1 равных промежутков, то есть построим конечно-разностную схему (см. рис. 3.1).

Далее заменим дифференциальные операторы уравнения 3.15 на их конечно разностные аналоги:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{n_i^{n+1} - n_i^n}{\tau}; \\ \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{n_{i+1}^{n+1} - 2n_i^{n+1} + n_{i-1}^{n+1}}{h^2}; \end{aligned}$$

В результате аппроксимации частных производных соответствующими конечными разностями получаем следующую систему линейных алгебраических уравнений:

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

Полученную систему можно свести к наиболее общему виду:

$$A_i n_{i+1}^{n+1} - B_i n_i^{n+1} + C_i n_{i-1}^{n+1} = F_i; \quad (3.15)$$

где:

$$A_i = \frac{D^{\varphi\phi}}{h^2}; \quad B_i = \frac{2D^{\varphi\phi}}{h^2} - \frac{1}{\tau}; \quad C_i = \frac{D^{\varphi\phi}}{h^2}; \quad F = -\frac{1}{\tau} n_i^n; \quad (3.16)$$

Такие уравнения называют трехточечными разностными уравнениями второго порядка. Система (3.15) имеет трехдиагональную структуру. В связи с тем, что рассматривается нестационарная задача, систему (3.15) необходимо решать на каждом шаге по времени. Для этого не обходимо определить α_i и β_i , их определим с помощью выражения $n_i^{n+1} = \alpha_i n_{i-1}^{n+1} + \beta_i$; [50-51]. Тогда:

$$\alpha_i = \frac{A_i}{B_i - C_i \cdot \alpha_{i-1}}; \quad \beta_i = \frac{C_i \cdot \beta_{i-1} - F_i}{B_i - C_i \cdot \alpha_{i-1}};$$

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

Итак,

$$\begin{aligned} D^{\varphi\phi} \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \nu_D^{\varphi\phi} n(0, t); \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \frac{\nu_D^{\varphi\phi} n(0, t)}{D^{\varphi\phi}}; \end{aligned} \quad (3.17)$$

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

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Big|_{x=0}^{n+1}; \quad (3.18)$$

Используя уравнение 3.18 диффузии получим:

$$n_2^{n+1} = n_1^{n+1} + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}^{n+1} + \frac{h^2}{2D^{\varphi\phi}} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Big|_{x=0}^{n+1};$$

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

Тогда,

$$\frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D^{\varphi} \tau} \cdot n_1^{n+1} + \frac{h}{2D^{\varphi} \tau} \cdot n_1^n = -\frac{\nu_D^{\varphi} n^{n+1}}{D^{\varphi}};$$

Или:

$$n_1^{n+1} = \frac{2D^{\varphi} \tau n_2^{n+1}}{2D^{\varphi} \tau \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + h^2 \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + 2D^{\varphi} \tau h} + \frac{D^{\varphi} h^2 n_1^n}{2D^{\varphi} \tau \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + h^2 \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + 2D^{\varphi} \tau h} - \frac{2D^{\varphi} \tau h n_1^{n+1}}{2D^{\varphi} \tau \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + h^2 \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + 2D^{\varphi} \tau h};$$

Таким образом,

$$\alpha_1 = \frac{2D^{\nu} \tau}{2D^{\nu} \tau \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + h^2 \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + 2D^{\nu} \tau h}; \quad (3.19)$$

$$\beta_1 = \frac{D^{\nu} h^2 n_1^{\nu, n}}{2D^{\nu} \tau \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + h^2 \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + 2D^{\nu} \tau h} - \frac{2D^{\nu} \tau h n_1^{n+1}}{2D^{\nu} \tau \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + h^2 \left(\frac{\nu_D^{\varphi}}{D^{\varphi}}\right) + 2D^{\nu} \tau h}; \quad (3.20)$$

Определим прогоночные коэффициенты в точке L.

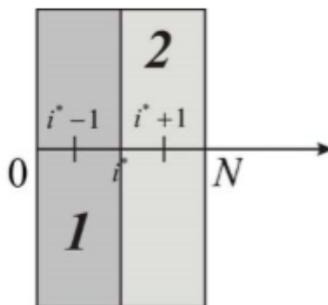


Рисунок 3.5 – геометрия задачи

$$\begin{cases} -D^{\varphi} \left. \frac{\partial n(x-0)}{\partial x} \right|_{x=L} = -D^{\varphi} \left. \frac{\partial n(x+0)}{\partial x} \right|_{x=L}; \\ n(L-0) = n(L+0); \end{cases}$$

Учтем то, что при $x < L$ $D^{\varphi} = D_1$, а при $x > L$ $D^{\varphi} = D_2$. Тогда:

$$\begin{cases} -D_1 \frac{n_{1,L-1} - n_{L-1}}{h} = -D_2 \frac{n_{L+1} - n_{2,L}}{h}; \\ n(L-0) = n(L+0); \end{cases}$$

Используем то, что $n_{1,L} = n_{2,L} = n_L$.

Вспользуя прогоночное соотношение $n_{L-1} = \alpha_{L-1}n_L + \beta_{L-1}$ в уравнение выше, то получим:

$$n_L - \alpha_{L-1}n_L + \beta_{L-1} = \frac{D_2}{D_1}n_{L+1} - \frac{D_2}{D_1}n_L$$

или

$$n_L = \frac{D_2}{D_2 + D_1(1 - \alpha_{L-1})} \cdot n_{L+1} + \frac{D_1 \cdot \beta_{L-1}}{D_2 + D_1(1 - \alpha_{L-1})}.$$

Таким образом, находим прогонычные коэффициенты для точки L:

$$\alpha_L = \frac{D_2}{D_2 + D_1(1 - \alpha_{L-1})}; \quad (3.21)$$

$$\beta_L = \frac{D_1 \cdot \beta_{L-1}}{D_2 + D_1(1 - \alpha_{L-1})}. \quad (3.22)$$

Определим n_N используя правое граничное условие.

$$\begin{aligned} D^{\varepsilon\phi} \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -v_D^{\varepsilon\phi} n(d, t); \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -\frac{v_D^{\varepsilon\phi} n_N}{D^{\varepsilon\phi}}; \end{aligned} \quad (3.23)$$

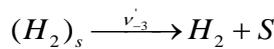
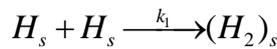
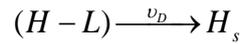
Разложим функцию $n(x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x=0$ до членов второго порядка относительно h :

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

Таким образом,

$$n_N^{v,n+1} = \frac{h^2 \cdot \left(\frac{v_D^{\text{эф}}}{D^{\text{эф}}}\right) \cdot n_N^n + 2 \cdot D^v \cdot \tau \cdot \left(\frac{v_D^{\text{эф}}}{D^{\text{эф}}}\right) \cdot \beta_{N-1}}{h^2 \cdot \left(\frac{v_D^{\text{эф}}}{D^{\text{эф}}}\right) + 2 \cdot D^v \cdot \tau \left[h + \left(\frac{v_D^{\text{эф}}}{D^{\text{эф}}}\right) \cdot (1 - \alpha_{N-1}) \right]}. \quad (3.24)$$

После диффузии атома водорода в объеме металла, далее эти атомы на поверхности рекомбинируют в молекулы. Данный процесс описывается стадийной моделью, которая имеет вид:



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

$$\frac{dN_1}{dt} = v_D^v n^v(0,t) + v_D n(0,t) - v N_1^2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \Gamma_3 N_2^v - (\Gamma_2 + v_{-3}') N_2$$

$$\frac{dN_2^v}{dt} = \Gamma_2 N_2 + v N_1^2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) N_2^v$$

Решая уравнение диффузии с учетом стадийной модели, это позволяет определить поток выходящих молекул:

$$I = \Gamma_4 N_2^v + v_{-3}' N_2$$

$$v N_1^2 = v_D^{\text{эф}} n^v(0,t);$$

$$v_{-3}' N_2 = \Gamma_2 N_2 + \Gamma_3 N_2^v;$$

$$\Gamma_4 N_2^v = \Gamma_3 N_2^v - \Gamma_2 N_2 - v N_1^2;$$

Тогда, поток равен:

$$I = \Gamma_3 N_2^v - \Gamma_2 N_2 + v N_1^2 + \Gamma_2 N_2 - \Gamma_3 N_2^v = v N_1^2 = v_D^{\text{эф}} n^v(0,t).$$

В исследованиях радиационно-стимулированной диффузии и выход водорода наблюдается уже при комнатной температуре. Причинами

появления второго пика после прекращения является «эффект последствия». Это обусловлено со стабилизацией сверхравновесных вакансий водородом и ускоренной диффузией водорода по вакансионным местам решетки [45].

Уравнение диффузии описывающее «эффект последствия», имеет вид[46]:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} - D^{\text{эф}}(x) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \Psi(x, t); \quad (3.25)$$

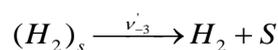
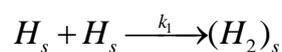
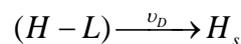
$$\Psi(x, t) = 2k_0(t)f(x, t), (cm^{-3}c^{-1}) \quad (3.26)$$

$f(x, t)$ - концентрация металлического гидрида. $k(t)$ - относительная вероятность распада металлического гидрида. Решением уравнения является:

$$f(x, t) = f(x, 0) \exp \left[-\int_0^t k_0(\tau) d\tau \right]. \quad (3.27)$$

Для решения уравнения 3.25 воспользуемся теми же аппроксимация которым было решено уравнения 3.1.

После диффузии атома водорода в объеме металла, далее эти атомы на поверхности рекомбинируют в молекулы. Данный процесс описывается стадийной моделью, которая имеет вид:



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

$$\frac{dN_1}{dt} = \nu_D n(0, t) \sigma_1 N - k_1 N_1^2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_1 N_1^2 + \nu_D n(0, t) \sigma_2 N_1 - \nu_{-3} N_2$$

$$N_0 = N + N_1 + N_2$$

Решая уравнение диффузии с учетом стадийной модели, это позволяет определить поток выходящих молекул:

$$I = \nu_{-3} N_2$$

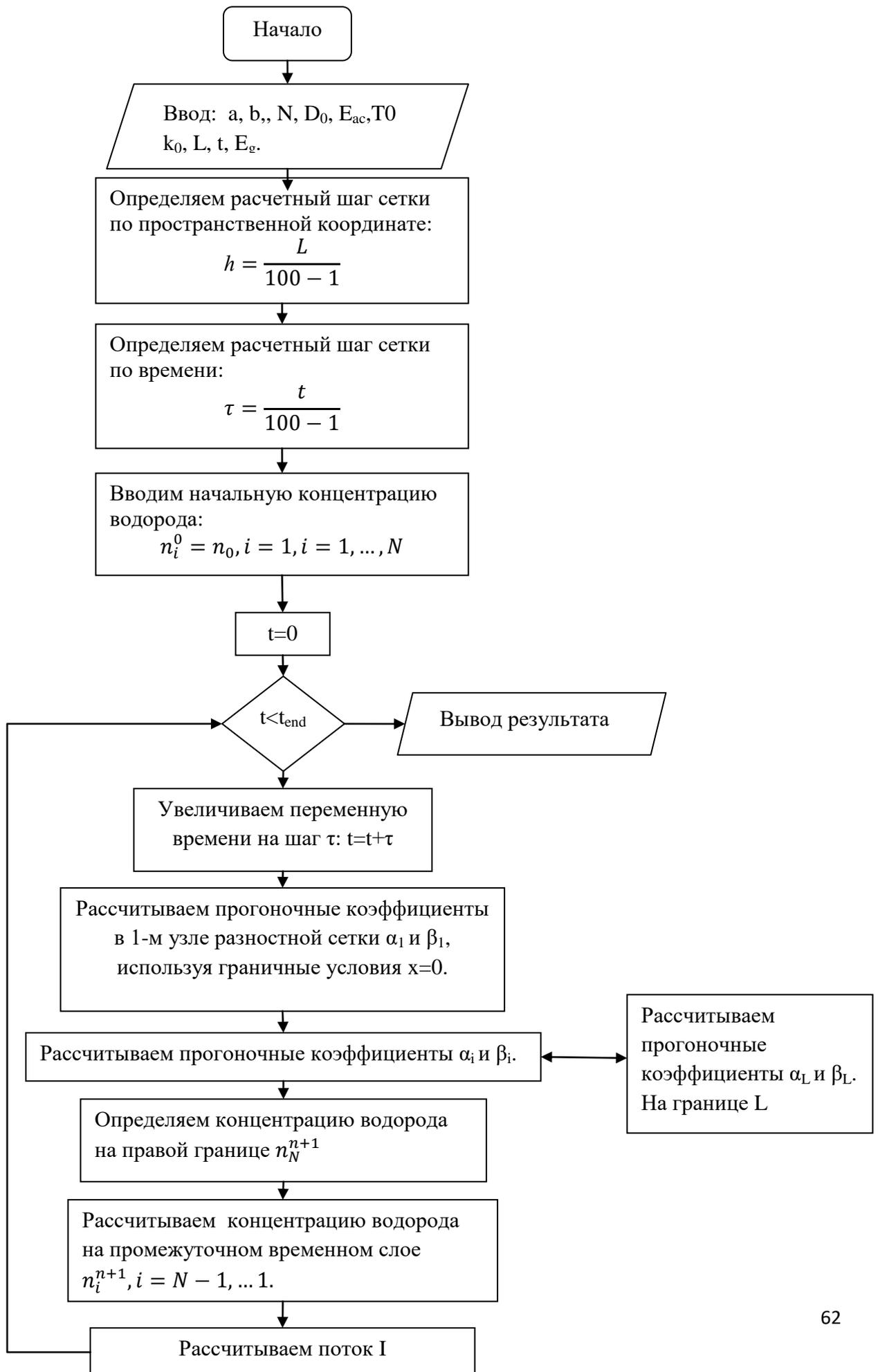


Рисунок 3.6 – Блок - схема

3.5 Листинг модели термостимулированной диффузии и десорбции

```
options={'Начальная температура (T0, Цельсия)', 'Максимальная температура (T1,  
Цельсия)', 'Толщина металла (d, мм)', 'Время (t, с)', 'Коэффициент диффузии (D0, см^2/с)',  
'Энергия активации диффузии атома водорода в металле (E0, эВ)', 'Энергия активации  
десорбции молекулы H2 с поверхности (эВ)'};  
topic='Введите расчетные данные';  
lines=1;  
def={'300','900','0.29','1500','3.71*10^-3','0.4','0.6'};  
h=inputdlg(options,topic,lines,def);  
T0=eval(h{1});  
T_end=eval(h{2});  
L=0.1*eval(h{3});  
t_end=eval(h{4});  
D0=eval(h{5});  
E=eval(h{6});  
qE=eval(h{7});  
v0=10^9;  
Y=0.6;  
ld=1.2*10^-6;  
C0=10;  
N=1000;  
M=1000;  
h=L/(N-1);  
tau=t_end/(M-1);  
t=0;  
C=ones(N);  
T1=ones(N);  
A=ones(N-1,1);  
B=ones(N-1,1);  
C1=ones(N-1,1);  
F=ones(N-1,1);  
alfa=ones(N-1,1);  
beta=ones(N-1,1);  
I=ones(M-1,1);  
b=1;  
n1=0;  
n2=0;  
for i=1:N  
    C(i)=C0;  
end  
while t<t_end  
    t=t+tau;  
    T=T0+Y*t;  
    if T>=T_end  
        T=T_end;  
    end  
    D=D0*exp(-E/(8.62*10^-5*T));  
    eb1=0.000000000000000001*exp(-E/(8.62*10^-5*T));  
    eb2=0.000000000000000001*exp(-E/(8.62*10^-5*T));  
    k=0.000000000000000001*exp(-E/(8.62*10^-5*T));  
    n0=10^12;
```

```

n=n0-n1-n2;

alfa(1)=2*D*tau*ld/(h^2*ld+2*D*tau*(h+ld));
beta(1)=h^2*ld*C(N)/(h^2*ld+2*D*tau*(h+ld));
for i=2:N-1
    A(i)=D/h^2;
    B(i)=2*D/h^2+1/tau;
    C1(i)=D/(h^2);
    F(i)=-C(i)/tau;
    alfa(i)=A(i)/(B(i)-C1(i)*alfa(i-1));
    beta(i)=(C1(i)*beta(i-1)-F(i))/(B(i)-C1(i)*alfa(i-1));
end
C(N)=(h^2*ld*C(N)+2*D*tau*ld*beta(N-1))/(h*h*ld+2*D*tau*(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+tau*(C(N)*D/ld)*eb1*n-tau*k*n1^2;
v1=tau*v0*exp(-qE/(8.62*10^-5*T));
if v1>=1
    v1=1;
end
n2=n2+tau*k*n1^2+tau*(C(N)*D/ld)*eb2*n1-v1*n2;
I(b)=v1*n2/tau;
b=b+1;
end
%Визуализация
d=(0:h:L)';
e=(0:tau:t_end)';
for i=1:N
    T1(i)=T0+i*Y*tau;
    if T1(i)>=T_end
        T1(i)=T_end;
    end
end
figure
plot(T1, I);
set(gca, 'XLim',[T0 T_end]);
xlabel('Температура (Т, Цельсия)');
ylabel('Интенсивность выхода водорода из металла');

```

3.6 Листинг модели радиационно-стимулированной диффузии и десорбции

```
t_end=2000;
T0=0;
T_end=900;
Y=1; %скорость нагрева
D0=3.71*10^-3;%предэкспотенциальный множитель диффузии
Eac=0.3;%энергия активации
k=8.62*0.00001;%пост. Больцмана
e=1.6*10^-19;% заряд
e0=1; %диэлектрическая проницаемость
h1=6.6*10^-16; %постоянная планка eV*c
mp=1.7*10^-27; %масса протона kg
t10=10^-13;
L=0.2;
Gex=10;
G1=10^10;
ld=0.000001*1.2;
L1=0.1; %количество точек
N=100;
N1=N-50; M=100;
h=L1/(N-1);
tau=t_end/(M-1); n0=10^22;
t=0; n=ones(N);
T1=ones(N-1,1); Ai=ones(N-1,1);
Bi=ones(N-1,1); Ci=ones(N-1,1);
Ai1=ones(N-1,1); Bi1=ones(N-1,1);
Ci1=ones(N-1,1); Fi1=ones(N-1,1);
alfa=ones(N-1,1); beta=ones(N-1,1);
I=ones(M-1,1); b=1;
for i=1:N
    n(i)= n0;
end
while t<t_end
    t=t+tau;
    T=T0+Y*t;
    if T>=T_end
        T=T_end;
    end
    D=D0*exp(-Eac/(k*T));
    hw=h1*(sqrt((n(i)*e^2)/(e0*mp)));
    Dv=D0*exp(-Eac/(hw+k*T));
    t1=t10*exp(-Eac/k*T);
    v=(ld/t10)*exp(-Eac/k*T);
    vv=(ld/t10)*exp(-Eac/(hw+k*T));
    Def=D+Dv*(L*Gex)/(sqrt(Dv*G1)+vv);
    vef=v+vv*(L*Gex)/(sqrt(Dv*G1)+vv);
    alfa(1) = (2*Def*tau*(vef/Def))/(h^2*(vef/Def)+2*Def*tau*(h+(vef/Def)));
    beta(1) =(h^2*(vef/Def)*n(N))/(h^2*(vef/Def)+2*Def*tau*(h+(vef/Def)));
    for i=2:N-1
```

```

    Ai =Def/h^2;
    Ci = Def/h^2;
    Bi = Ai+Ci+1/tau;
    Fi = -n(i)/tau;
    alfa(i) = Ai/(Bi-Ci*alfa(i-1));
    beta(i) = (Ci*beta(i-1)-Fi)/(Bi-Ci*alfa(i-1));
end
%граница двух сред
    alfa(N1+1)=D/(Def+D*(1+alfa(N1)));
    beta(N1+1)=(Def*beta(N1))/(Def+D*(1+alfa(N1)));
for i=N1:N-1 % больше L
    Ai1 = D/(h^2);
    Ci1 = D/(h^2);
    Bi1 = Ai1+Ci1+1/tau;
    Fi1 = -n(i)/tau;
    alfa(i) = Ai1/(Bi1-Ci1*alfa(i-1));
    beta(i) = (Ci1*beta(i-1)-Fi1)/(Bi1-Ci1*alfa(i-1));
end
    n(N)=(h*h*(-v/D)*n(N)+2*D*tau*(-v/D)*beta(N-1))/(h*h*(-v/D)+2*D*tau*(h+(-
v/D)*(1-alfa(N-1))));
    c=N-1;
    while c>1
        n(c)=alfa(c)*n(c+1)+beta(c);
        c=c-1;
    end
    I(b)=vef*n(i);
    b=b+1;
end
% График
d=(0:h:L1)';
e=(0:tau:t_end)';
for i=1:N
    T1(i)=T0+i*Y*tau;
    if T1(i)>=T_end
        T1(i)=T_end;
    end
end
end
figure(1)
plot(d, n);
axis([0 L1 0 1.2]);
xlabel('Толщина (L1, см)');
ylabel('Плотность водорода (rho, г/см^3)');
figure(2)
plot(e, T1);
axis([0 t_end T0-100 T_end+100]);
xlabel('Время (t, с)');
ylabel('Температура (T, Цельсия)');
figure(3)
plot(T1, I);
set(gca, 'XLim',[T0 T_end]);
xlabel('Температура (T, Цельсия)');
ylabel('Интенсивность выхода водорода, молекул/(см^2*с^1)');

```

3.7 Результаты и обсуждения

Численное решение уравнений 3.1 и 3.15 методом конечных элементов было смоделировано с использованием компьютерной программы пакета Матлаб [52,53]. А экспериментальные результаты были получены методом Сивертса и электролитическим методом с использованием установки радиационно-стимулированного и термостимулированного газовыделения. Экспериментальные образцы различной толщины наводороживались в течение 6 часов, с плотностью тока насыщения $0,2 \text{ А/см}^2$ и при электролите $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$.

Моделирование производилось при следующих параметрах: начальная температура: $300 \text{ }^\circ\text{C}$; максимальная температура $900 \text{ }^\circ\text{C}$; толщина: $0,17, 0,29, 0,5$ и 1мм ; время: 1500с. ; предэкспоненциальный множитель диффузии: от 10^{-3} до $10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$; энергия активизации диффузии водорода: от $0,2$ до $0,8 \text{ эВ}$; энергия активации разложения гидрида: от $2,0$ до $3,0 \text{ эВ}$.

Далее, смоделированные результаты были сопоставлены с экспериментальными данными (см. рисунках 3.9 – 3.13).

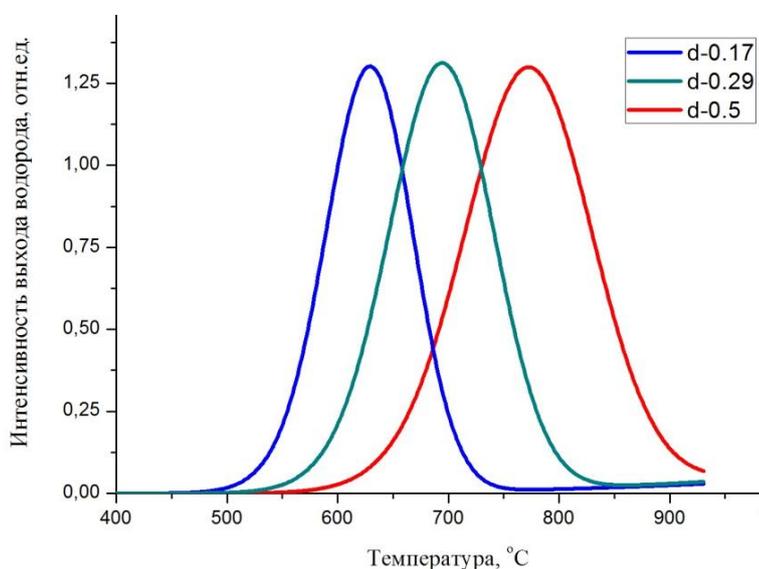


Рисунок 3.8 – Зависимость десорбции водорода от толщины из образца ВТ1-0 при параметрах: энергия активации водорода и предэкспоненциальный множитель для образцов толщиной $0,17, 0,29$ и $0,5\text{мм}$ равен $0,45\text{эВ}$ и $3,26 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

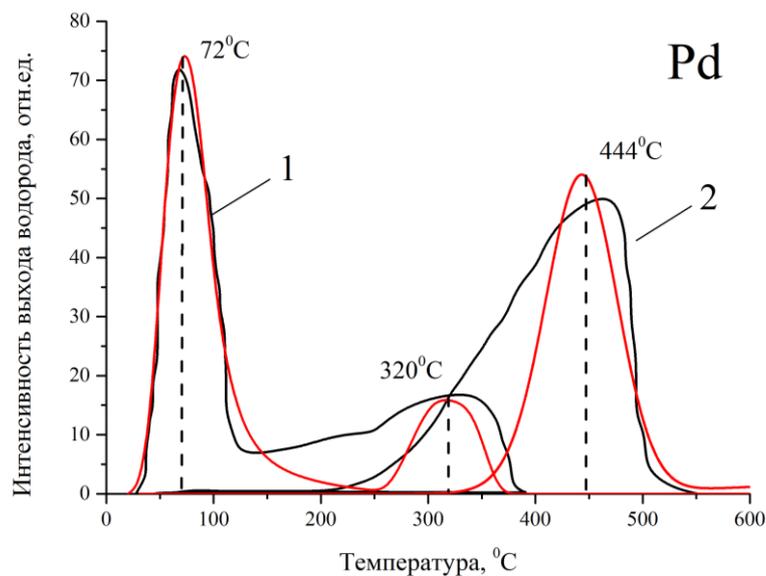


Рисунок 3.9 – Расчетные результаты радиационно – стимулированного (1) и термостимулированного выхода водорода из палладия с размерами 0,2x10x10мм при параметрах: 1) РСГВ – $E_a=0,15\text{эВ}$, $D_0=8 \cdot 10^{-3}\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_g=2,9\text{эВ}$; $k_0=10^{12}\text{с}^{-1}$; 2) ТСГВ - $E_a=0,23\text{эВ}$, $D_0=6,92 \cdot 10^{-3}\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

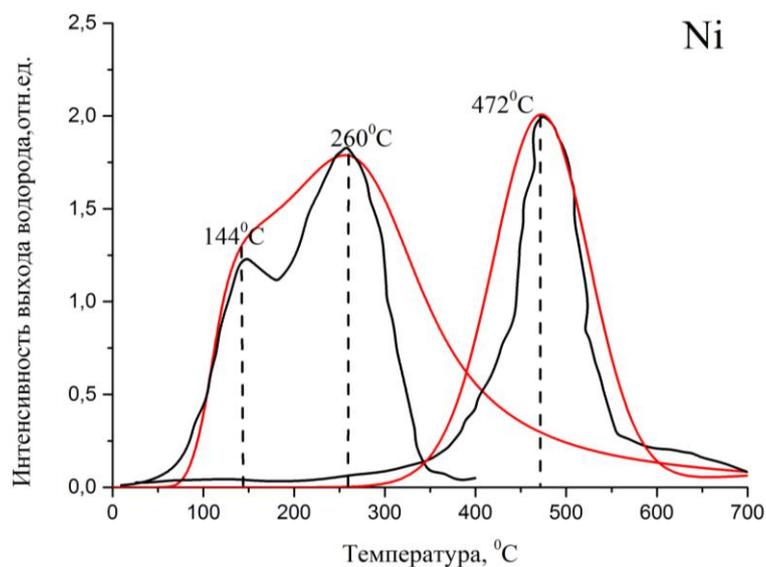


Рисунок 3.10 – Расчетные результаты радиационно – стимулированного (1) и термостимулированного выхода водорода из никеля с размерами 0,3x10x10мм при параметрах: 1) РСГВ – $E_a=0,12\text{эВ}$, $D_0=6 \cdot 10^{-3}\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_g=2,78\text{эВ}$; $k_0=10^{12}\text{с}^{-1}$; 2) ТСГВ - $E_a=0,39\text{эВ}$, $D_0=8 \cdot 10^{-3}\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Zr

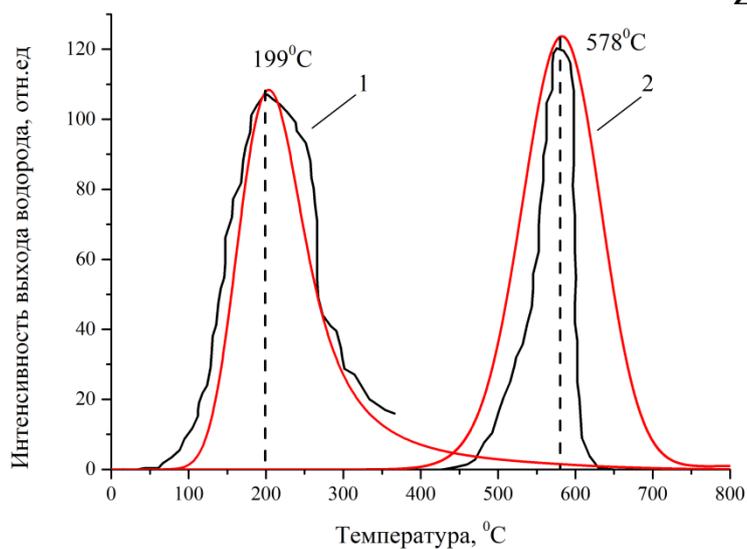


Рисунок 3.11 – Расчетные результаты радиационно – стимулированного (1) и термостимулированного выхода водорода из циркония с размерами 0,2x10x10мм при параметрах: 1) РСГВ – $E_a=0,23\text{эВ}$, $D_0=3\cdot 10^{-3}\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$; 2) ТСГВ - $E_a=0,49\text{эВ}$, $D_0=3,9\cdot 10^{-3}\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

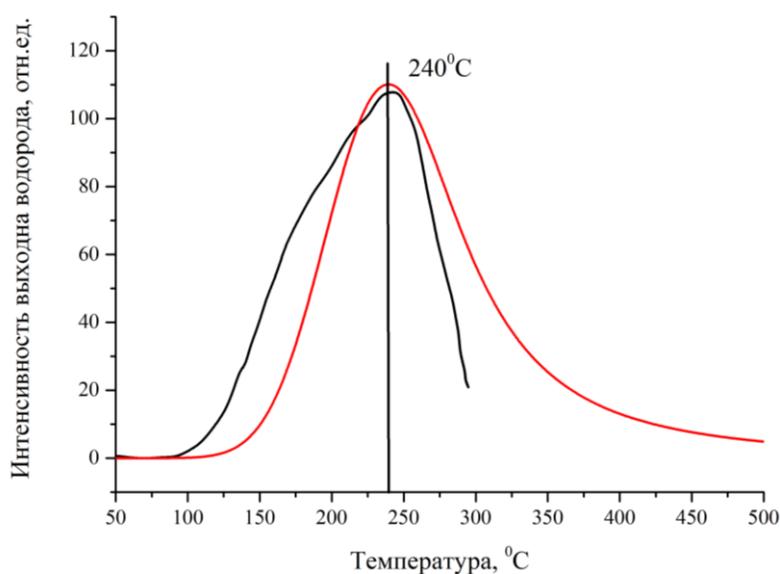


Рисунок 3.12 – Расчетные результаты радиационно – стимулированного выхода водорода из титана при параметрах: толщина 0,3x10x10мм, $E_a=0,19\text{эВ}$, $D_0=7,2\cdot 10^{-3}\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$, $C=0,56\text{масс}\%$.

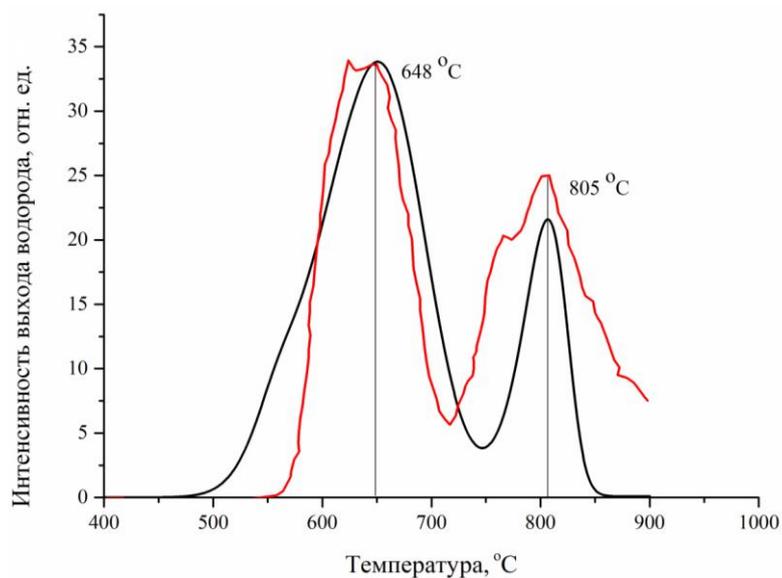


Рисунок 3.13 – Расчетные результаты термостимулированного выхода водорода из титана при параметрах: толщина $1,05 \times 10 \times 10 \text{ мм}$, $E_a = 0,49 \text{ эВ}$, $D_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ и энергия активации разложения гидрида $2,48 \text{ эВ}$.

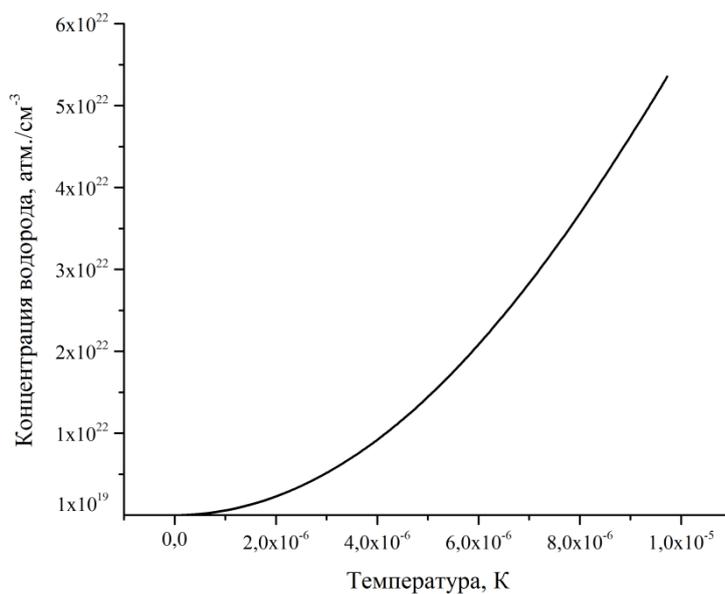


Рисунок 3.14 – Зависимость концентрации водорода от температуры.

Из результатов, представленных, на рисунке 3,8 следует, что на диффузию водорода и энергию активации не влияют размеры образца.

При сравнении полученных экспериментальных результатов и расчетов модели интенсивности термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода (см. рис. 3,9 – 3,13) наблюдаем, что при облучение вызывает интенсивную миграцию, ускоренную диффузию и выход водорода. Это связано с возбуждением электронной подсистемой и последующей передачей энергии ядерной подсистеме.

На рисунках 3,9, 3,10 и 3,12 наблюдается как в эксперименте, а также в расчетах радиационно-стимулированная диффузия и выход водорода уже при комнатной температуре. Причинами появления второго пика после прекращения является «эффект последействия». Это может быть обусловлено со стабилизацией сверхравновесных вакансий водородом и ускоренной диффузией водорода по вакансионным местам решетки.

Из полученных результатов следует, что результаты расчета модели термостимулированной и радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода соответствует экспериментальным результатом. Параметры расчета представлены в таблице 3.1.

Таблице 3.1 – приведены предэкспоненциальный множитель D_0 и энергии активации $E_{ак}$ для Ti, Zr, Pd и Ni.

№	Металл/ Н	Источник 17,18,19,26-29, 33,34,29-33,59		Расчет ТСГВ		Расчет РСГВ	
		$E_{ак}$, эВ	$D_0 \cdot 10^{-3}$ см ² /с	$E_{ак}$, эВ	$D_0 \cdot 10^{-3}$ см ² /с	$E_{ак}$, эВ	$D_0 \cdot 10^{-3}$ см ² /с
1	Ti/H	0,49	5	0,5	3,8	0,19	7,2
2	Zr/H	0,4	3,71	0,49	3,9	0,23	3
3	Pd/H	0,22-0,25	2÷8	0,23	6,92	0,15	8
4	Ni/H	0,33-0,42	5÷9	0,39	8	0,12	6

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

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

Достижение цели обеспечивается решением следующих задач:

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

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

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В данной работе проводилось моделирование радиационно-стимулированной и термостимулированной диффузии и выхода водорода из титана, циркония, палладия и никеля. На данном этапе говорить о коммерческом потенциале данного исследования рано. Данная разработка может быть полезна для изучения и исследования радиационно-стимулированного газовыделения из металлов различной толщины. Использование данной модели даёт возможность для различных физических исследований, новых физических инструментов. В качестве заинтересованных могут выступать организации, сфера деятельности которых затрагивает следующие области:

- альтернативная энергетика (водородная энергетика);
- Анतिकоррозионная защита;
- исследование в области физики конденсированного состояния вещества (процессы диффузии в твердом теле).

Развитие водородной энергетики, а также созданию антикоррозионной защиты (защита от водородного охрупчивания металлов) для конструкционных материалов, ставит новые задачи по исследованию десорбции водорода из металлов (титана, циркония, палладия и никеля).

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений

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

Для проведения анализа конкурентоспособности разработки будет использоваться оценочная карта, приведенная в таблице 5. В качестве конкурирующих разработок были приняты: модель термостимулированной диффузии и выхода водорода – K1, модель диффузии и выхода водорода при электрохимическом нагреве – K2. В выбранных моделях существенной разницей является только принцип воздействия (радиационное облучение (электроны, ионы, рентгеновское излучение), термическое (тепловой нагрев) и электрохимическое) с помощью, которой возбуждается движение атомов водорода с последующей десорбцией.

Для оценочного сравнения были выбраны следующие характеристики: удобство эксплуатации модели (т.е. на сколько удобно ли пользоваться моделью), возможность модифицировать (т.е. можно ли изменять модель в случае необходимости или возникновения сбоев в работе), потребность в ресурсах памяти (объем расчетных данных в Мб), точность проведения расчетов (% - погрешности в расчетах), повышение производительности труда (увеличение показателя эффективности и продуктивности работы), резервное копирование данных (аварийное сохранение данных на случае возникновения не штатных ситуации (например, отключение электричества)), качество интеллектуального интерфейса (обработка текстовых запросов), надежность, использование дополнительных программ для обработки результатов (модели K1 и K2 были сделаны в программе C++ и Паскаль, для визуализации и наглядности результатов исследования необходимо использование программы Origin (для построения графиков) и предполагаемый срок эксплуатации.

Таблица 4.1 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		B_{ϕ}	B_{k1}	B_{k2}	K_{ϕ}	K_{k1}	K_{k2}
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Повышение производительности труда	0,15	5	5	5	0,75	0,75	0,75
2. Удобство в эксплуатации	0,1	4	5	4	0,4	0,5	0,4
3. Надежность	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
4. Возможность модификации	0,05	5	4	4	0,25	0,2	0,2
5. Качество интеллектуального интерфейса	0,1	4	3	2	0,4	0,3	0,2
6. Потребность в ресурсах памяти	0,1	5	4	5	0,5	0,4	0,5
7. Точность расчетов	0,1	5	5	4	0,5	0,5	0,4
8. Резервное копирование данных	0,05	4	4	2	0,2	0,2	0,1
9. Использование дополнительных программ	0,1	0	2	3	0,3	0,4	0,5
10. Предполагаемый срок эксплуатации	0,15	4	3	2	0,6	0,45	0,3
Итого	1	41	39	35	5	4,12	3,15

Под критериями B_{k1} и B_{k2} подразумеваются методы получения прямоугольного импульса схожей с нашей. B_{k1} предлагает высокое время срабатывания и удобство в использовании, в то время как B_{k2} акцентирует внимание на повышенной надёжности модели, по отношению к нашей модели (разработке).

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Результаты SWOT-анализа представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 SWOT-анализ

	Сильные стороны	Слабые стороны
	1.Актуальность тематики; 2.Экологичность технологии; 3.Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии;	1. Сложные теоретические расчеты; 2. Закрытость программы; 3. .
Возможности 1. Энергетические вопросы привлечения внимания; 2. Возможность появления новых условий измерений; 3. Использование инфраструктуры ТПУ, Анतिकоррозионная защита потребностей.	1. Использование данной модели позволяет свести к нулю радиационное излучение (электронов, ионов или рентгеновских лучей), тем самым не нанося вред окружающей среде. 2. Данная модель позволяет заменить оборудование (установка ТСГВ\РСГВ (инфраструктура ТПУ)), тем самым сокращая потребление электрической энергии и удешевляет исследование.	1. Модель может быть использована при поломке необходимого оборудования (инфраструктуры ТПУ) и недостатке финансирования; 2. Для расчетов десорбции водорода модели не требуется наличия материалов (образцов);
Угрозы 1.Сбой алгоритма программы (модели); 2.Задержки финансирования	1. Для модели нет необходимости подготовки оборудования и образцов, тем самым повышаем безопасность в проведении	1. Программа модели является открытой, тем самым в случае возникновения трудностей при расчёте большого количества металлов, можно ее

исследования; 3. Разработка новых методов исследования материалов.	исследовании. 2.Отсутствуют отходы, которые могли бы оказать отрицательное влияние на экологию.	модифицировать; 2. Модель не использует образцы (металлы) для исследования, тем самым нет необходимости покупки образцов.
---	--	--

Таким образом, выполнив SWOT-анализ можно сделать вывод, что на данный момент преимущества данной модели преобладают над его недостатками. Все имеющиеся несовершенства можно легко устранить, воспользовавшись перечисленными выше возможностями.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта.



Рисунок 4.1 – Иерархическая структура работ

4.2.2 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке: определение структуры работ в рамках научного исследования, определение участников каждой работы, установление продолжительности работ и построение графика проведения научных исследований.

Перечень этапов, работ и распределение исполнителей по данным видам работ приведен в табл. 4.8

Таблица 4.8 Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

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

4.2.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения).

При проведении анализа по таблице, приведенной ниже, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве неуверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать. Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению; B_i – балл по i -му показателю. Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего.

Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая.

Таблица 4.9 Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

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

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

4.2.4 Определение трудоемкости выполнения работ

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

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

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

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

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.; $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн. $Ч_i$ – численность

исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.2.5 Разработка графика проведения научного исследования

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}},$$

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

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле :

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

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

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} необходимо округлить до целого числа.

В 2017 году ожидается 246 рабочих дней и 119 дней отдыха, из которых 104 выходных дня и 15 официальных праздничных дней. Исходя из этого, коэффициент календарности равен:

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 104 - 15} = 1,48.$$

Все рассчитанные значения необходимо свести в таблицу (табл. 4.10).

Таблица 4.10 Временные показатели проведения научного исследования (Р – руководитель, И – инженер)

Название работы	Трудоемкость работ			Исп-ли	Длительность работ в раб.дн. T_{pi}	Длительность работ кален. Дн. T_{ki}
	t_{mini}	t_{maxi}	$t_{ожi}$			
1	0,5	1	1	Р	0,5	0,74
2	1	1	1	Р+И	1	1,48
3	1	1	1	Р	1	1,48
4	7	10	8,2	И	12	17,8
5	4	7	5,2	Р+ И	2	2,97
6	5	8	6,2	И	4,6	6,8
7	13	20	15,8	И	23,4	34,6
8	12	16	13,6	И	20,1	29,8
9	4	8	5,6	Р+ И	4	6
10	3	5	3,8	Р+ И	2	2,97
11	18	22	19,6	И	29,0	43
12	1	2	2	Р+ И	4	6

Таблица 4.11 Календарный план-график проведения НИРМ по теме

№	Вид работ	Т _к , кл.дн	Продолжительность выполнения работ				
			2018 год.				
			Фев.	Мар.	Апр.	Май.	Июн.
1	Составление и утверждение технического задания	0,74 Р					
2	Выбор направления исследования	1,48 Р+И	 				
3	Календарное планирование работ по теме	1,48 Р					
4	Подбор и изучение материалов по теме	17,8 И					
5	Проведение экспериментов	2,97 Р+ И			 		
6	Освоение программного кода MATLAB	6,8 И					
7	Ознакомление с особенностями и ограничениями кода MATLAB	34,6 И					
8	Проведение расчетов и анализ полученных данных	29,8 И					
9	Оценка эффективности полученных результатов	6 Р+ И			 		
10	Определение целесообразности проведения НИР	2,97 Р+ И			 		
11	Составление пояснительной записки	43 И					
12	Подготовка темы к защите	6 Р+ И				 	
 – научный руководитель,  инженер							

4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затраты: материальные затраты НТИ, затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ, основная заработная плата исполнителей темы, дополнительная заработная плата исполнителей темы, отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) и накладные расходы.

4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

К основным затратам в данной НИР относятся затраты на электроэнергию для установки ТСГВ/РСГВ и приобретение канцелярских товаров. Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{элет}} = C_{\text{эл}} * P * F_{\text{об}}$$

Где $C_{\text{эл}}$ – тариф на промышленную электроэнергию (5,8руб. за 1 кВт/ч); P – мощность оборудования, кВт; $F_{\text{об}}$ – время использования оборудования, ч. Для данной работы затраты на электроэнергию составляют:

$$C_{\text{элет}} = 5,8 \cdot 10 \cdot 100 = 5800 \text{ руб.}$$

Результаты расчётов по затратам на материалы приведены в таб. 4.12.

Таблица 4.12. Материальные затраты

Наименование	Единица Измерения	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Металлические материалы (Zr, Ni, Pd, Ti)	г	100	5	500
Водород	г	0,5	900	450
Раствор серной кислоты	л	1	100	100
Спирт	л	1	150	150
Перчатки	шт	3	150	450
Шкурка	шт	10	15	150
Бумага	шт	200	0,4	80
Распечатка	шт	200	2	400
Всего за материалы				2280
Транспортно-заготовительные расходы (15%)				342
Электроэнергия (оборудование)				5800
Электроэнергия (ноутбук)				4698
Итого по статье Z_m				15400

А также расчеты и вычисления для ВКР проводились за персональным компьютером (ноутбуком) в программе Matlab. Время, проведенное работой у компьютера, примем равным 900 часам. Мощность ноутбука: 0,9 кВт.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C = C_{\text{эл}} \cdot P \cdot F_{\text{об}} = 5,8 \cdot 0,9 \cdot 900 = 4698 \text{ руб,}$$

Затраты на электроэнергию составили 4698 рублей.

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

В данной работе к спецоборудованию необходимому для проведения экспериментальной работы относится для исследования термо- и радиационно- стимулированного газовыделения, стоимость которого составляет 1000000 руб, назначенный срок службы – 15 лет.

Затраты на амортизационные отчисления с оборудования рассчитывается:

$$C_{аморт} = C_{об} \cdot \left(\frac{1}{n} \cdot 100\%\right) / N = \frac{1000000 \cdot \left(\frac{1}{15} \cdot 100\%\right)}{246} = 244 \text{ руб.}$$

где $C_{об}$ - стоимость оборудования (руб); n - срок службы (в годах), N – количество рабочих дней в году 246.

Оборудование использовалось в течение 76 дней, поэтому затраты на амортизационные отчисления с оборудования составляют 18544 руб.

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

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

$$З_{зн} = З_{осн} + З_{доп}$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата; $З_{доп}$ – дополнительная заработная плата. Основная заработная плата работника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_{раб};$$

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

$$З_{дн} = \frac{З_{м} \cdot M}{F_g};$$

где $З_{м}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$

месяца, 6-дневная неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научнотехнического персонала (в рабочих днях), см. табл. 4.13.

Таблица 4.13 Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	118
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	24
- невыходы по болезни	—	—
Действительный годовой фонд рабочего времени	275	209

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

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

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

- иные выплаты, районный коэффициент.

Инженер во время выполнения работы получает оклад, равный 9489руб./месяц. А оклад руководителя (профессора) составляет 36800руб./месяц. Следовательно:

$$\text{для руководителя: } Z_{он} = \frac{36800 \cdot 1,3 \cdot 10,42}{275} = 1812,7 \text{ руб / день};$$

$$\text{для инженера: } Z_{он} = \frac{9489 \cdot 1,3 \cdot 11,2}{209} = 661 \text{ руб / день};$$

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k_p	З _м , руб.	З _{дн} , руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	36800	1,3	47840	1812,7	8	14501,6
Инженер	9489	1,3	12335,7	661	76	50236
Итого						64737,6

4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций (при исполнении государственных и общественных обязанностей, при совмещении работы с обучением, при предоставлении ежегодного оплачиваемого отпуска и т.д.). Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

Руководитель:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 0,14 \cdot 14501,6 = 2030,22 \text{ руб.}$$

Инженер:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 0,14 \cdot 50236 = 7033 \text{ руб.}$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты (примем коэффициент дополнительной зарплаты равным 0,14 для научного руководителя).

Дополнительная заработная плата представлена в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Дополнительная заработная плата

Исполнитель	$k_{доп}$	З _{осн}	З _{доп}
Руководитель	0,14	14501,6	2030,22
Инженер	0,14	50236	7033
Итого			9063,22

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников. Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

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

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2014 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году водится пониженная ставка – 27,1%.

Таблица 4.16– Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Руководитель	Инженер
Основная заработная плата, руб.	14501,6	50236
Дополнительная заработная плата, руб.	2030,22	7033
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271	
Сумма отчислений	4480,13	15519,9
Итого	20000	

4.3.6. Накладные расходы

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

зданий, оргтехники и хозинвентаря, амортизация имущества, расходы по охране труда и подготовке кадров.

Накладные расходы в ТПУ составляют 25-35% от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы. Расчет накладных расходов руководителя и инженера ведется по следующей формуле:

$$Z_{накл} = k_{накл1} (Z_{осн1} + Z_{доп1} + Z_{внеб1}) + k_{накл2} (Z_{осн2} + Z_{доп2} + Z_{внеб2})$$

k – коэффициент накладных расходов, берем 30%.

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

$$Z_{накл} = 0,3 \cdot (14501,6 + 2030,22 + 4480,13) + 0,3 \cdot (50236 + 7033 + 15519,9) = 28140,24 \text{ руб.}$$

4.3.7 Формирование бюджета затрат исследовательского проекта

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

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Расчёт бюджета затрат исследовательского проекта

Наименование статьи	Сумма, руб
1. Материальные затраты исследования	15400
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	64737,6
3. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	9063,22
4. Отчисления во внебюджетные фонды	20000
5. Накладные расходы	28140,24
6. Амортизация оборудования	18544
Бюджет затрат исследования	155885,06

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

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения. Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{фино}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}$$

Так как разработка имеет одно исполнение, то

$$I_{\text{фино}}^{\text{исп.}i} = \frac{155885,06}{289821,54} = 0,54;$$

Для аналогов соответственно:

$$I_{\text{фино}}^{a1} = \frac{289821,54}{289821,54} = 1; \quad I_{\text{фино}}^{a2} = \frac{225895,66}{289821,54} = 0,78;$$

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

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

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

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

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

$$I_{\text{тп}} = 5 \cdot 0,21 + 5 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,21 + 5 \cdot 0,28 = 5;$$

$$\text{Аналог 1} = 3 \cdot 0,21 + 4 \cdot 0,3 + 2 \cdot 0,21 + 4 \cdot 0,28 = 4,12;$$

$$\text{Аналог 2} = 3 \cdot 0,21 + 3 \cdot 0,3 + 2 \cdot 0,21 + 4 \cdot 0,28 = 3,15.$$

Сравнительная характеристика проводилась по следующим характеристикам: удобство в эксплуатации (т.е. на сколько удобно ли пользоваться моделью), точность проведенных расчетов (% - погрешности в расчетах (разница между экспериментом и теоретическими расчетами)), потребность в ресурсах памяти (необходимый объем расчетных данных в Мб) и резервное копирование расчетных данных (аварийное сохранение данных на случае возникновения не штатных ситуации (например, отключение электричества)).

Таблица 4.18 Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования / Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Удобство в эксплуатации	0,21	5	5	3
2. Точность расчетов	0,30	5	3	4
3. Потребность в ресурсах памяти	0,21	5	5	4
4. Резервное копирование данных	0,28	5	4	3
ИТОГО	1	5	4,12	3,15

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

$$I_{\text{финр}}^P = \frac{I_m^P}{I_\phi^P}; \quad I_{\text{финр}}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a};$$

В результате:

$$I_{\text{финр}}^P = \frac{I_m^P}{I_\phi^P} = \frac{5}{0,54} = 9,26; \quad I_{\text{финр}}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^a} = \frac{4,12}{1} = 4,12; \quad I_{\text{финр}}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^a} = \frac{3,15}{0,78} = 4,04;$$

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

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_m^p}{I_\phi^a}$$

где \mathcal{E}_{cp} – сравнительная эффективность проекта; I_m^p – интегральный показатель разработки; I_ϕ^a – интегральный технико-экономический показатель аналога. В результате:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_m^p}{I_\phi^a} = \frac{9,26}{9,26} = 1; \quad \mathcal{E}_{cp1} = \frac{I_m^p}{I_\phi^{a1}} = \frac{9,26}{4,12} = 2,25; \quad \mathcal{E}_{cp2} = \frac{I_m^p}{I_\phi^{a2}} = \frac{9,26}{4,04} = 2,3;$$

Таблица 4.19. Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,78	0,54
2	Интегральный показатель ресурсо-эффективности разработки	4,12	3,15	5
3	Интегральный показатель эффективности	4,12	4,04	9,26
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	2,25	2,3	1

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

Выводы разделу

В данной главе был проведен расчет затрат на выполнение научно-исследовательской работы. Сумма, затраченная на комплексное исследование, составила 155885,06 рублей. Данная оценка коммерческой ценности необходима, чтобы представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований.

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

5. Социальная ответственность

В связи с различными чрезвычайными ситуациями происходящими на предприятии, соответственно очень важным является обеспечение безопасности рабочих мест на предприятии, и предотвращение возможных опасных ситуации. Одно из основных направлений профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда. Одновременно должно осуществляться последовательное повышение качества и эффективности всех средств коллективной и индивидуальной защиты от вредных и опасных производственных факторов, увеличение объема их производства до полного удовлетворения потребностей народного хозяйства и рациональное их использование.

Охрана труда - это система законодательных актов, социально-экономических, организационных, технических, гигиенических и лечебно-профилактических мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранение здоровья и работоспособности человека во время труда.

Полностью безопасных и безвредных производств не существует. Задача охраны труда - свести к минимуму вероятность поражения или заболевания работающего с одновременным обеспечением комфорта при максимальной производительности труда. Реальные производственные условия характеризуются, как правило, наличием некоторых опасных и вредных производственных факторов.

В данном разделе рассмотрены вопросы, связанные с организацией рабочего места в соответствии с нормами производственной санитарии, техники производственной безопасности и охраны окружающей среды. А также рассмотрен высоковакуумная установка для термо- и радиационно-стимулированного газовыделения, который является лабораторной установкой.

5.1 Техника безопасность

Установка для изучения состоит из высоковакуумной камеры и насосов, устройств нагрева и облучения, образцов электронами, масс-спектрометра и системы регистрации параметров процесса выделения растворенных и адсорбированных атомов и молекул. Высоковакуумная система имеет три ступени откачки для получения высокого вакуума: форвакуумный насос 9 (isp250 с), тмн 4 (shimadzu EI-S04M) и гибридный тмн 5 (атн 300). При проведении работ на данной установке возможно воздействие таких вредных факторов таких, как:

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

Также возможно воздействие следующих опасных производственных факторов:

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

5.1.1 Микроклимат

Микроклимат производственных помещений определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха. Отклонения данных параметров от нормы оказывает вредное влияние на человека, при этом обычно возникают ухудшение самочувствия работника, снижение эффективности работы и различные заболевания. Неблагоприятные условия могут вызывать перенапряжение механизма терморегуляции, что ведет к перегреву или переохлаждению организма.

Высокая температура приводит к быстрой утомляемости работника, может привести к перегреву организма, тепловому удару. А низкая температура может вызвать местное или общее охлаждение организма, и привести к простудному заболеванию либо обморожению. Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление.

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

В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основной недостаток такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

Для удобства работы в помещении необходимо нормирование параметров микроклимата (табл. 5.1) и применение защитных мероприятий защиты от вредного влияния отклонения параметров микроклимата. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления.

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

Период года	Категория работ по уровням энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Іб (140-174)	21-23	60-40	0,1
Теплый	Іб (140-174)	22-24	60-40	0,1

5.1.2 Электромагнитное излучение

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

Таблица 5.2. Временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей, создаваемых ПЭВМ на рабочих местах.

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

Безопасные уровни излучений регламентируются нормами СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 и представлены в табл. 5.1.

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

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

2. Рабочее место с ПК должно располагаться по отношению к оконным проемам так, чтобы свет падал сбоку, предпочтительнее слева. При

наличии нескольких компьютеров расстояние между экраном одного монитора и задней стенкой другого должно быть не менее 2 м, а расстояние между боковыми стенками соседних мониторов – 1,2 м. Экран монитора должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 60÷70 см, но не ближе 50 см;

3. Для ослабления влияния рассеянного рентгеновского излучения от монитора ПК рекомендуется использовать защитные экраны из металлической сетки и металлических прутков в виде навесов, козырьков, и допустимая величина защитного сопротивления заземления экранирующих устройств не должна быть более 4 Ом. Кроме этих, к средствам индивидуальной защиты от статического электричества и электрических полей промышленной частоты относят защитные халаты, комбинезоны, очки, спецобувь, заземляющие браслеты.

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

Очки изготавливаются из стекол специальных марок, металлизированных диоксидом олова.

5.1.3 Шум

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

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

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

Согласно ГОСТ 12.1.003-83 при разработке технологических процессов проектировании, изготовлении и эксплуатации машин, производственных зданий и сооружений, а также при организации рабочих мест следует принимать все необходимые меры по снижению шума, воздействующего на человека, до значений, не превышающих допустимые.

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

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

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

5.1.4 Освещенность

Правильно спроектированное и рационально выполненное освещение производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность. Основной задачей данной части является определение требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещенности.

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

Длина помещения $a=6000$ мм, ширина $b=4200$ мм.

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

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

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda=1,1$. Высота помещения: $H = 3600$ мм.

Расстояние светильников от перекрытия: $h_c = 400$ мм. Высота светильника над полом, высота подвеса:

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

Высота рабочей поверхности над полом: $h_{рп} = 1000$ мм. Расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью:

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

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

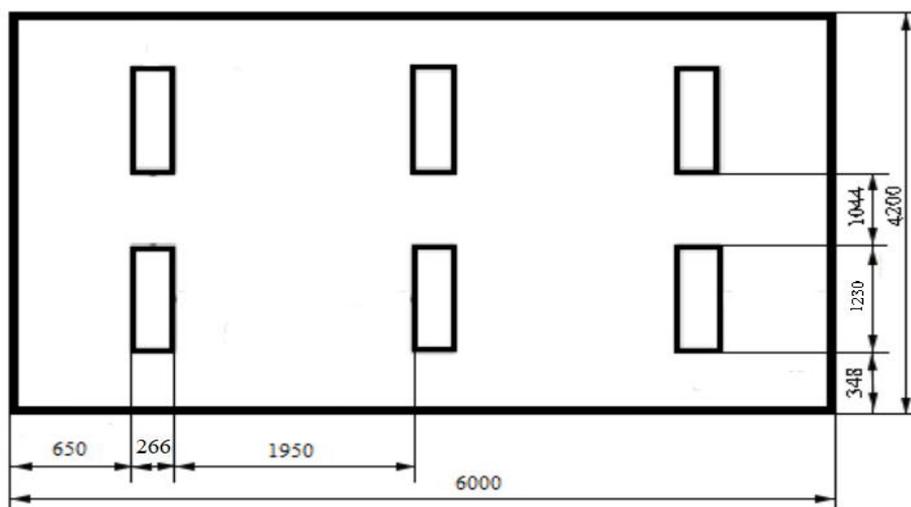


Рисунок 5.1. Схема размещения светильников в помещении

Оптимальное расстояние между светильниками L должно составлять:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2,2 = 2,24 \text{ м}$$

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

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

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

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

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

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

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

Коэффициент использования светового потока: $\eta=0,42$. Тогда число ламп в помещении:

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

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

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_n = \frac{E_H \cdot S \cdot K_z \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 1,8 \cdot 25,2 \cdot 1,1}{0,42 \cdot 12} = 3005,4_{лм}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{л\delta} - \Phi_n}{\Phi_{л\delta}} \leq 20\%;$$

$$\frac{\Phi_{л\delta} - \Phi_n}{\Phi_{л\delta}} \cdot 100\% = \frac{3100 - 3005,4}{3100} = 3,05\%$$

Таким образом: $-10\% \leq 3,05\% \leq 20\%$, необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

Для планирования расположения светильников нужно рассчитать расстояние между светильниками и расстояние от светильника до края помещения. Расстояние между светильниками по длине помещения L_a определяется по формуле:

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

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

Результат планирования расположения светильников показан на рисунке 5.1.

5.1.5 Электробезопасность

Основными причинами воздействия тока на человека являются:

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

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

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

Согласно ПУЭ 7.4 «Правила устройства электроустановок» помещение, в котором находится установка, предназначенная для нанесения оксидов и оксинитридов титана на стальные подложки, относится к помещениям без повышенной опасности, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность. К таким условиям

относятся: сырость (влажность более 75%), токопроводящей пыли, токопроводящие полы (металлические, земляные, железобетонные, кирпичные и т.п.); высокие температуры (выше 35°C); возможность одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землей технологическим аппаратам, механизмам, с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования - с другой. В лаборатории находятся электрические установки с классами напряжения до 1кВ, в которых, согласно ГОСТ12.1.038-82 ССБТ, предельно допустимые безопасные значения тока, напряжения и сопротивления не должны превышать значений 0,1 мА, 36В и 4 Ом соответственно. Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

1. содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;

2. своевременно проводить техническое обслуживание;

3. соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;

4. проводить инструктаж для работников.

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

1. изоляция токоведущих частей;

2. малое напряжение в электрических цепях;

3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;

4. применение разделяющих трансформаторов;

5. использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;

6. средства индивидуальной защиты и предохранительные приспособления: диэлектрические перчатки, галоши, изолирующие штанги,

изолирующие и электроизмерительные клещи, диэлектрические резиновые ковры, указатели напряжения.

5.1.6 Пожар взрывоопасность

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

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

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

Согласно ППБ 01-03 в здании, где ведутся работы, предусмотрены инженерно-технические решения, которые обеспечивают в случае пожара эвакуацию людей (аварийные выходы), подачу средств пожаротушения к очагу, есть сигнализация и работает оповещение о пожаре. Пожарные краны, огнетушители и другая пожарная техника для защиты объектов соответствует (ГОСТ 12.1.004-91 с измен. 21.10.1993 г). На рисунке 5.2. представлен план эвакуации 204 аудитории 3 корпуса, где находится установка для исследования термо- и радиационно- стимулированного газовыделения.

По плану видны основные эвакуационные выходы и огнетушители. Из огнетушителей разных видов наиболее широко используются углекислотные, порошковые и воздушно-пенные.

Огнетушители водопенные используются при тушении пожаров классов А и В (дерево, краски и ГСМ) не допускается применять для тушения электроустановок под напряжением, а также щелочных металлов; эксплуатируются при температуре от +5 до +50°С.

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

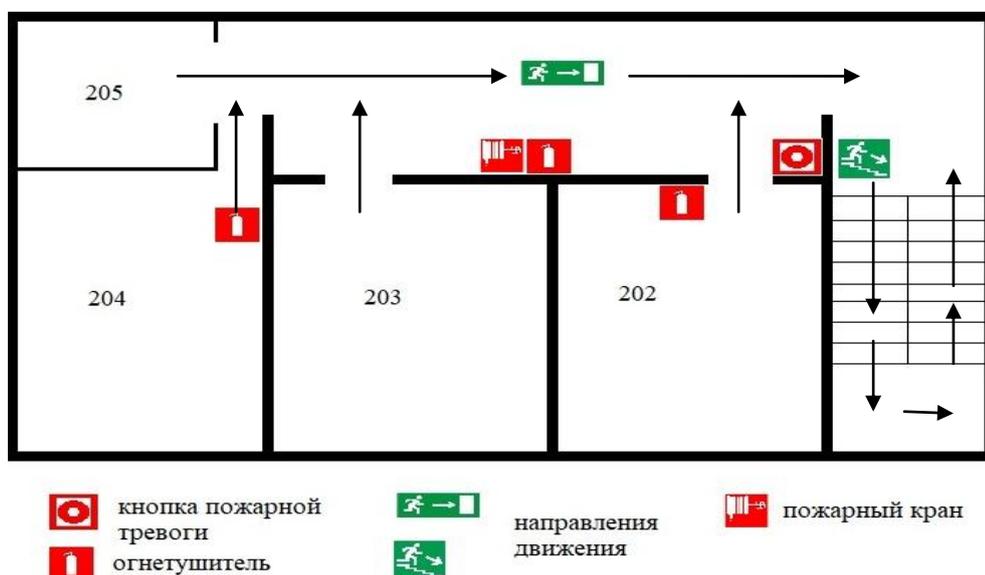


Рисунок 5.2. План эвакуации из рабочего помещения

Огнетушители углекислотные предназначены для тушения загораний различных веществ, горение которых не может происходить без доступа воздуха, загораний на электрифицированном железнодорожном транспорте, электроустановок, находящихся под напряжением не более 10кВ.

Преимуществом углекислотных огнетушителей является отсутствие следов тушения. Огнетушители не предназначены для тушения загораний веществ, горение которых может происходить без доступа воздуха (алюминий, магний и их сплавы, натрий, калий).

В лабораториях расположены огнетушители порошковые ОП-4(з)-АВСЕ02 (предназначен для тушения твердых, жидких и газообразных веществ и электроустановок до 1000В). Причинами возникновения пожара могут быть:

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

5.2 Организационные мероприятия обеспечения безопасности

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

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

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

После окончания работы с установкой необходимо:

1. Убедиться, что все клапаны контроллера закрыты;

2. Выйти из программы, отключить питание компьютера;
3. Отключить установку и насос от электросети.

5.3 Охрана окружающей среды

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

Порошки, главным образом, состоят из титана, палладия, циркония никеля и других металлов. Для утилизации этих отходов сначала следует их разделить, по металлам. После разделения отходов, нужно их поместить в контейнеры для транспортировки на предприятие по переработке лома для дальнейшей переработки.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

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

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

Первый случай: остановка производства в результате сильных морозов.

Меры по предупреждению ЧС:

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

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

3. Обеспечение устойчивости систем водоснабжения (устройство дублирования вод питания, кольцевание системы, заглубление водопроводов, обустройство резервных емкостей и водохранилищ, очистка воды от вредных веществ и т.п.);

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

Второй случай: диверсия.

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

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

5.5 Перечень законодательного документа

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

К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний норма и правил работы с

электроустановками, правил безопасности работы с газовыми баллонами, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы на установке для исследования термо- и радиационно- стимулированного газовыделения, имеющие не менее II группы по электробезопасности и получившие допуск к работе с газовыми баллонами.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности, правил безопасной работы с газовыми баллонами проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца. Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в Журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы:

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

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

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

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

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

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

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

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

9.СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;

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

11. СНиП П-12-77. Защита от шума.

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

Вывод к разделу

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

Заключение

В работе изучали процессы взаимодействия водорода с металлами (Ti, Zr, Pd и Ni), методы насыщения водородом металлов (метод Сивертса и электролитический метод), механизмы термостимулированной и радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода из титана, циркония, палладия и никеля.

Были созданы модели в компьютерной программе Matlab описывающее диффузионного выхода водорода из титана, циркония, палладия и никеля при в вакуум из предворительно насыщенных водородом методом Сивертса и электролитическом методом образцов различной толщины при термическом и радиационном нагреве.

Полученные результаты моделирования были сопоставлены с экспериментальными результатами.

В результате сопоставления результатов моделирования и экспериментальных результатов были построены графики (см. рис.3.9 – 3.13), и сведены в общую таблицу литературные источники и расчетные данные используемых в процессе моделирования, это энергии активации диффузии и предэкспотенциального множителя диффузии. Расчетные данные используемые в модели соответствуют литературным источникам.

Список использованных источников

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. Хашхаш, Адель Мохаммед Али. Исследование поведения водорода в нержавеющей стали при температурном и радиационным воздействии: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) – Томск, 2010.
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. A.Rokhmanenkov. Modeling of nonlinear hydrogen diffusion in titanium hydrides TiH_x// International Journal of Hydrogen Energy. – 2017 V. 42, P. 22610-22614.
11. H.Wipf, B.Kappesser, R.Werner. Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides//Journal of Alloys and Compounds. – 2000. Vol. 310, P.190-195.

12. J. Bair, M. Zaeem, M. Tonks. A review on hydride precipitation in zirconium alloys//Journal of Nuclear Materials. – 2015. V. 466, P. 12-20.
13. A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach. Hydrogen as a future energy carrier. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.
14. V.N. Kudiiarov, M.S. Syrtanov, Yu.S. Bordulev, M.N. Babikhina. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing//international journal of hydrogen energy. -2017.
15. Khoda-Bakhsh R., Ross D.K. Determination of the hydrogen site occupation in the α phase of zirconium hydride and in the α and β 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. Blanter M.S., Golovin I.S., Granovski, Sinning H.-R. Strain-induced interaction of hydrogen atoms with dissolved atoms in IVA group metals // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 345. – №1-2. – P. 1 – 9.
18. А.В. Янилкин. Моделирование диффузии водорода в гидриде циркония на основе метода квантовой молекулярной динамики. Журнал: Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 9
19. Peng Zhang, Shuang-Xi Wang. First-principles study of H₂ adsorption and dissociation on Zr(0001)// Journal of Nuclear Materials. – 2011. Vol. 418, P.159-164
20. 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.
21. 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.

22. 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.

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

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

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

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

27. 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

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

29. Диаграмма фазовых состояния двойных металлических систем: Д44, справочник: В 3т.: Т21. Под редакцией Н.П. Лякишева. – М.:Маш-е, 1997.

30. 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.

31. M. Wietschel, M. Ball, P. Seydel. Hydrogen today. Cambridge University Press. – 2010.

32. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Куланина В.В., Потекаев А.И. Исследование диффузии атома водорода в кристаллах ГЦК-металлов методом молекулярной динамики. Журнал: Известия высших заведений.№2. 2011.

33. A.M. Brass, A. Chanfreau. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel//Acta Mater. – 1996. Vol. 44, P. 3823-3831.
34. R.Mohammadzadeh, M. Mohammadzadeh. Texture dependence of hydrogen diffusion in nanocrystalline nickel by atomistic simulations// International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. Vol. 43, P. 7117-7127.
35. D. Eliezer, N. Eliaz, O.N. Senkov, F.H. Froes. Positive effects of hydrogen in metals// Materials Science and Engineering. – 2000. P. 220–224.
36. Методы определения коэффициентов диффузии : учеб. пособие / М. Л. Лобанов, М. А. Зорина. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 100 с.
37. K. Alexanderou. Ionizing radiation effects on graphene based field effects transistors//Columbia university Academic Commons. – 2016.
38. E. David. An overview of advanced materials for hydrogen storage// J Mater Process Technol. – 2005. Vol. 162, P. 169-177.
39. G. S. Was, P. L. Andresen Radiation damage to structural alloys in nuclear power plants: mechanisms and remediation// University of Michigan. 2014.
40. K.G. Wang, M. Ortiz, M.P. Ariza. Long-term atomistic simulation of hydrogen diffusion in metals// international journal of hydrogen energy. – 2015.
41. Ksh. Devarani Devi, Sunil Ojha. Influence of thermal annealing and radiation enhanced diffusion processes on surface plasmon resonance of gold implanted dielectric matrices// Radiation Physics and Chemistry. – 2018. Vol. 144. P.141–148
42. Kamakoti P., Sholl D.S. Density Functional Theory Studies of Hydrogen Diffusion in CuPd Alloys // Fuel Chemistry Division Preprints. 2002. V.47, №2. P.818-819.
43. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1987. 511 с.
44. Тюрин Ю. И., Чернов И. П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле – ISBN 5–283–03186–1 –2000 –P.213-234.

45. Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Кренинг М., Баумбах Х. Радиационно-стимулированный 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. Черданцев Ю.П. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Поведение систем металл-водород при радиационном воздействии. ТПУ, 2005.
48. Сыпченко В.С. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Взаимодействие водорода с тонкой пленкой Al₂O₃ на нанокристаллическом сплаве титане. ТПУ, 2015.
49. H. Mehrer. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes//Springer Science & Business Media. – 2007.
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. Лазарев, Юрий. Моделирование процессов и систем в MATLAB : учебный курс / Ю. Лазарев. — СПб.: Питер, 2005. — 512 с.: ил. — Алфавитный указатель: с. 506-511.. — ISBN 5-469-00600-X.
54. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; ТПУ. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 73 с.

Приложение А

Chapter 1-3. Literature review and modeling of thermo- and radiation-stimulated diffusion and desorption of hydrogen

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ61	Омар Нариман Ерганатулы		

Руководитель ВКР: Тюрин Юрий Иванович

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Тюрин Юрий Иванович	доктор физико- математических наук		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Кабрышева Оксана Павловна			

Mechanisms of radiation-stimulated diffusion and the yield of hydrogen from Ti, Zr, Pd and Ni

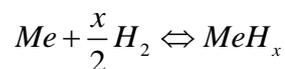
Chapter 1. Hydrogen in metals and radiation exposure

1.1.1. The interaction of hydrogen with metal

Hydrogen interacts with almost all metals, and can penetrate into the metal (alloy) by the following stages: the adsorption of molecules, their dissociation into atoms, the absorption of atoms, diffusion in the volume of the output of atoms on the reverse side, the recombination of atoms into hydrogen molecules, and the desorption of molecules [1]. By regulating the hydrogen content (as well as other impurities), we can obtain a structural material with the necessary mechanical or chemical characteristics.

At a certain pressure and temperature, the hydrogen molecules in the metal first dissociate into atoms, and then the hydrogen atoms easily penetrate into the interstices, interact with the metal atoms and form metallic hydrides. This reaction can be accompanied by the emission of heat. The penetration of hydrogen into metals or alloys is realized through the following stages: adsorption of molecules, their dissociation into atoms, absorption of atoms, diffusion in the volume of the output of atoms on the reverse side, recombination of atoms into hydrogen molecules, desorption of molecules [2]. And also, most metals form metal hydrides when interacting with hydrogen [3].

The reaction of hydrogen absorption by a metal is:



where Me - metal, and MeH_x - hydride. This reaction is exothermic or reversible.

The main process of hydrogen interaction with the metal (alloy) surface is shown in Fig. 1.1.

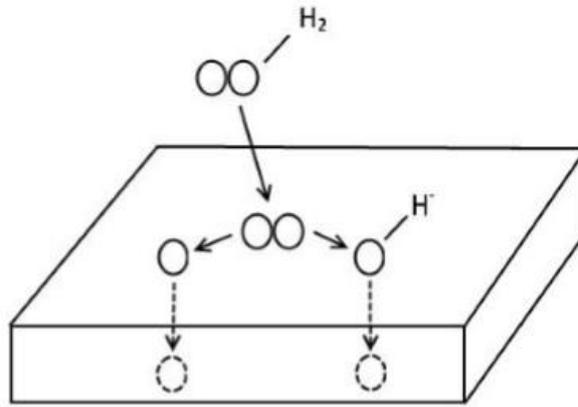


Figure 1 - The process of hydrogen penetration into the metal structure

In [4], the reaction of hydrogen-metal interaction was described by the method of the one-dimensional potential Lennard-Jones curve. Where,

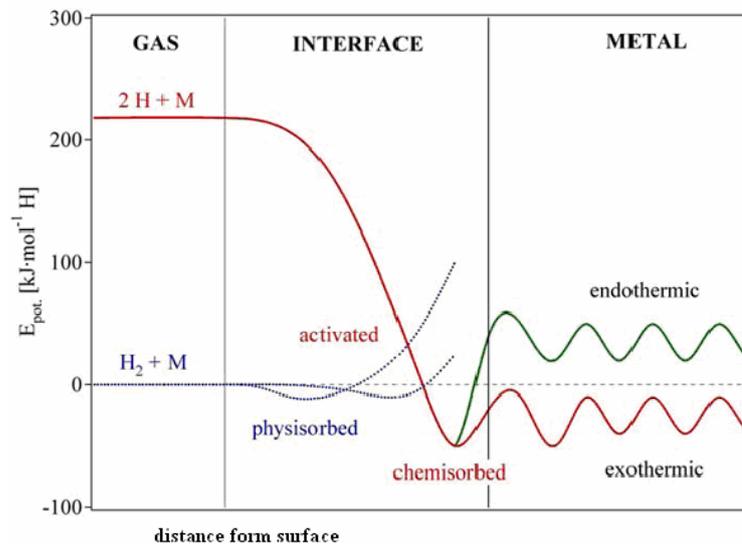


Figure 2 – schematic representation of the reactions and potential energy of molecular hydrogen, as well as the reactions and potential energy of atomic hydrogen with metal atoms. In physical adsorption, the interaction is due to Van der Waals forces. Before diffusion into the volume, H_2 dissociates to form an adsorbed state.

Far from the surface of the metal, the potential difference between the hydrogen molecule and two separate hydrogen atoms is equal to the dissociation energy ($H_2 \rightarrow 2H$, $E_D = 435.99 \text{ kJ / mol}$). Molecular hydrogen initially exhibits an attractive van der Waals interaction as it approaches the metal surface, resulting in physical decomposition ($E_{\text{phys}} \approx 5 \text{ kJ / mol}$) at a distance from the metal surface approximately equal to the radius of the hydrogen molecule ($\approx 0.2 \text{ nm}$)

Solids do not have an ideal homogeneous structure and contain a large number of defects:

- In the equilibrium structure there are internodes, vacancy;
- In a nonequilibrium structure there is inclusion of foreign phases, grain boundaries, dislocations, etc. [2].

Due to the a large number of defects in the metal (alloy), hydrogen diffuses with the participation of these defects, and also interacts with the crystal lattice of the metal [4]. The interaction of hydrogen with metal leads to a change in such parameters as dissolution and diffusion, the change in the shape of the kinetic curve, the thickness of the sample, and also the influence of the diffusion experiment and the hydrogen pressure on the effective diffusion coefficients.

The change in plasticity, elasticity, tensile strength, and other physical and chemical properties of the metal is caused by the accumulation of hydrogen in metal defects. Hydrogen in metal defects forms hydride phases, which causes hydrogen embrittlement in the metal [1].

1.2. Physical fundamentals of the processes of radiation-stimulated diffusion of hydrogen in metals and alloys

1.2.1. The diffusion of hydrogen in a metal

Diffusion is one of the most important processes of transport in a metal. The theory of diffusion in solids is based on the fundamental concepts of physical kinetics and non-equilibrium thermodynamics, is closely related to the theory of defects in crystals.

Diffusion is the process of moving atoms in a material. Many reactions in solids and liquids depend on diffusion. Structural control in a solid for achieving optimum properties also depends on the rate of diffusion.

Atoms are able to move throughout the body, because they are not fixed, but perform fast oscillations with a small amplitude relative to their equilibrium positions. Such oscillations increase with temperature and at any temperature a very small part of the atoms have a sufficient amplitude for the transition from one

position of the atom to the adjacent one. The fraction of atoms possessing this amplitude appreciably increases with increasing temperature. When passing from one equilibrium position to another, the atom passes through a higher energy state, since the atomic bonds are distorted and destroyed, and the increase in energy is provided by thermal oscillations. As expected, defects, especially vacancies, play a very important role in the influence of the diffusion process on the type and number of defects that are present, as well as on the thermal vibrations of the atoms.

Thus, by diffusion is understood the movement of atoms in a crystalline body to distances exceeding the average interatomic for a given substance. Diffusion can be carried out by vacancy-bearing and interstitial mechanisms. The mathematical interpretation of diffusion in solids is described by two Fick laws: Fick's first diffusion law considers the situation in an isotropic medium where the flow j ($\text{moles} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) is directly proportional to the concentration gradient $\partial C / \partial x$ ($\text{moles} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$), and the diffusion coefficient D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) is considered constant at a given temperature.

$$J = -D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \quad (1)$$

In the nonstationary state, Fick's second law is applied, and (2) is its fundamental differential equation, the exact solution of which varies for different problems, depending on the boundary conditions imposed by the physical situation.

In order to solve this task, it is necessary to use the diffusion equation, which is the basic equation in the science of investigating the diffusion process.

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

where, x is the radial coordinate; D is the diffusion coefficient; τ - diffusion time of hydrogen, n - hydrogen concentration.

The diffusion coefficient according to the Arrhenius law has the form:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{ak}}{RT}\right) \quad (3)$$

where is the D_0 pre-exponential factor, is the E_{ak} diffusion activation energy and is the gas constant.

Irradiation of metals saturated with hydrogen, for example, by electrons, is accompanied by generation of vibrationally excited states in the hydrogen subsystem of the metal, in this case diffusion is described by the equation:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial \tau} = D^{\phi}(x) \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \quad (4)$$

where D^{ϕ} is effective diffusion coefficient, it is determined by the following equation:

$$D^{\phi} = \frac{\Gamma_{ex}}{\Gamma + \Gamma_{ex}} D_0 \exp\left(-\frac{E_{ak}}{\hbar\omega}\right) \quad (5)$$

where Γ_{ex} is the generation rate, Γ is the relaxation rate, is the energy of the oscillations, it is determined by the following equation:

$$\hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{n(x,t)e^2}{\epsilon_0 m_p}}; \quad (6)$$

where \hbar - the constant bar, m_p - the mass of the proton, ϵ_0 - the dielectric constant, e - the charge of the electron, $n(x,t)$ - the initial concentration of hydrogen.

Table 1 - the pre-exponential factor D_0 and activation energies E_{ac} for Ti, Zr, Pd and Ni

№	Metal/isotope H	E_{ak} , eV	$D_0 \cdot 10^{-3}$ cm ² /s	source
1	Ti/H	0,49	5	5,6
2	Zr/H	0,4	3,71	7
3	Pd/H	0,22-0,25	2÷8	8-11, 12,34
4	Ni/H	0,33-0,42	5÷9	11-12

1.2.2 Reduction of diffusion upon irradiation

Diffusion in metals flows through lattice defects, in particular point defects. As a rule, these defects are provided as thermodynamic lattice faults. Their concentration drops sharply with decreasing temperature. In "radiation enhanced

diffusion," the concentrations of excess point defects are created by incident radiation, for example, high-energy projects. Thus, not only the usual diffusion pathway is improved, but also the channels can be opened with defective species that are not available under normal thermally activated diffusion.

From [16], that rapid irradiation of heavy ions creates defects. It is known that diffusion occurs with the help of a defect. Therefore, the diffusion will be increased if the concentration of the defect population is increased. The concentration of defects caused by the action of heavy ions depends on the competing processes, the local production rate, the reaction with other species, such as recombination of vacancy-interstitial, point defective reactions with absorbers and diffusion into or out of the local volume. The diffusion of lattice atoms by the vacancy mechanism is given by the formula

$$D_a^v = f_v D_v C_v \quad (8)$$

Where D_v is the vacancy diffusion coefficient, C_v is the concentration of vacancies, f_v and the correlation coefficient. If other diffusion mechanisms contribute, such as an interstice or a di-vacancy, then the total diffusion coefficient is given by

$$D_a^v = f_v D_v C_v + f_i D_i C_i + f_{2v} D_{2v} C_{2v} \quad (9)$$

If the irradiated sample is annealed, the diffusion rate increases with the temperature (shown in the annealing section) at a temperature at which the defects are mobile, these defects move around trying to get out of the solid, since they are present at a concentration higher than that for thermodynamic equilibrium. Thus, the diffusion coefficient, since it is proportional to the concentration of defects, is amplified by irradiation. Consequently, the diffusion rate in the system will also increase with temperature.

1.2.3 The structure of the metal upon ionizing radiation with the energy below the threshold for the formation of radiation defects

The term "ionizing radiation" refers to radiation that has sufficient energy to release electrons from atoms or molecules when interacting with them. Ionizing

radiation consists of energy particles (such as protons, alpha, ions) or electromagnetic waves (gamma, X-ray) moving at a high speed with different energies (from KeV to TeV). The impact of ionizing radiation is not only a significant risk to living beings (structural damage to DNA), but also electronic devices.

Ion irradiation is a more general term, because it involves irradiation from a wide range of particles, including alpha, beta and gamma rays. Charged particles, such as ions (high atomic number and energy), protons and neutrons, can interact with matter through a number of different mechanisms. In our study, we mainly focus on the ionic radiation particles that are present in cosmic radiation, and those that originate from the instruments used in the manufacture of semiconductors (ion implants) [13].

It follows from [14] we know that irradiation deeply changes the microstructure of metals and alloys, which is reflected in remarkable changes in both physical and mechanical properties. Examples of the effect of irradiation on the change in the microstructure of metals and alloys include:

- formation and growth of erroneous dislocation loops;
- formation of defective clusters and increase in tetrahedra of stacking defects;
- formation and growth of voids and vesicles;
- dissolution or nucleation and growth of precipitation;
- amorphization;
- transmutation of elements leading to the formation of gases, such as H and He.

Less noticeable but equally important effects of irradiation are increased diffusion of dissolved substances and radiation segregation, which can lead to a large increase in the concentration of solute in the absorbers of defects, such as grain boundaries, free surfaces, voids and dislocations. These local changes in composition can lead to phase instability or the build up of a precipitate.

The event of radiation damage describes the movement of atoms from their lattice sites by an energy particle and serves as a basis for understanding all the effects of irradiation in a structural alloy. Quantitative description of the number and spatial arrangement of vacancies and interstitial sites created by a neutron is necessary to understand the physical and mechanical effects of irradiation. The event of radiation damage is initiated by the transfer of energy from the incident neutron to a solid body and consists of several different processes, including:

- displacement of an atom from its lattice site (creation of a primary knocking atom);
- passing the displaced atom through the lattice and creating additional knocking atoms;
- production of a displacement cascade (collection of point defects created by the main delayed-action atom when it decelerates).

2. Modeling of the process of radiation-stimulated desorption

2.1 Finite Element Method

At the heart of the modeling, the finite element method (finite difference method) was chosen. This method is the oldest of the methods used to obtain numerical solutions of differential equations, and the first application is attributed to Leonhard Euler (1707-1783) in 1768.

The idea of finite-difference methods is in fact quite simple, since it corresponds to the evaluation of the derivative by the ratio of two differences in accordance with the theoretical definition of the derivative.

During the use of the finite difference method for the diffusion problem, the solid body (plate) is represented as a set of nodes. Further, replacing the partial derivatives of the differential equation, we obtain a system of linear algebraic equations by finite differences.

Equation 2 will allow us to define diffusion as a local characteristic at each node. As a result, we get an open system, and for its closure we use boundary

conditions. As a result, we will have a closed system of linear algebraic equations, which we solve numerically using an electronic computer.

2.2 Modeling of thermal desorption of hydrogen

To simulate hydrogen thermal desorption processes using the equation of hydrogen diffusion in metals. This equation is presented below:

$$\frac{\partial n^\theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n^\theta(x,t)}{\partial x^2} \quad (10)$$

As a result of the interaction of the metal with hydrogen, metal hydrides can form, with the exception of titanium, zirconium, palladium and nickel. The diffusion equation describing the decomposition of a metal hydride is:

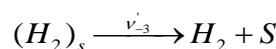
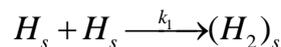
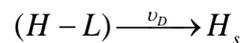
$$\frac{\partial n}{\partial \tau} - D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = \Psi(x,t); \quad (11)$$

$$\Psi(x,t) = 2k_0(t)f(x,t), (cm^{-3}c^{-1}) \quad (12)$$

$f(x,t)$ concentration of metal hydride. k_0 is the relative probability of the decay of a metal hydride. The solution of the equation is:

$$f(x,t) = f(x,0) \exp \left[- \int_0^t k_0(\tau) d\tau \right]. \quad (13)$$

After diffusion of the hydrogen atom in the surface the volume of the metal, these atoms on recombine into molecules. This process is described by a step model, which has the form:



We introduce the notation for surface concentrations at time t : $H_S \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_S \rightarrow N_2(t)$, $(H_2^v)_S \rightarrow N_2^v(t)$. The change in the concentrations of adsorbate with time is described by a system of differential kinetic equations [14, 15]:

$$\frac{dN_1}{dt} = \nu_D n(0, t) \sigma_1 N - k_1 N_1^2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_1 N_1^2 + \nu_D n(0, t) \sigma_2 N_1 - \nu_{-3} N_2$$

$$N_0 = N + N_1 + N_2$$

Solving the diffusion equation with the step model taken into account, this allows us to determine the flow of outgoing molecules:

$$I = \nu_{-3} N_2 \quad (14)$$

2.3 Modeling of the process of radiation-stimulated desorption

The simulation of the process of radiation-stimulated desorption of hydrogen was carried out on the basis of the solution of the Fick equation. Irradiation of metals saturated with hydrogen, for example, by electrons, is accompanied by the generation of vibrationally excited states in the hydrogen subsystem of the metal, in this case diffusion is described by two equations:

The first is the diffusion of excited states:

$$\frac{\partial n^v(x, t)}{\partial t} - D^v \frac{\partial^2 n^v(x, t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x, t); \quad (15)$$

Boundary and initial conditions:

$$D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Gamma_{ex} L_{ex} n(0, t) - \nu_D^v n^v(0, t);$$

$$D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \Big|_{x=d} = -\nu_D^v n^v(d, t);$$

$$n^v(x, t) = 0.$$

The second is the diffusion of unexcited states:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} - D^v \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x,t); \quad (16)$$

Boundary and initial conditions:

$$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = \Gamma_{ex} L_{ex} n(0,t) - \nu_D n(0,t);$$

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

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

The diffusion coefficient for the vibrationally unexcited bond is determined according to the Arrhenius law, and for the vibrationally excited bond is determined by the formula:

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

The speed of the vibrationally excited bond is determined by:

$$\nu_D^v = \frac{l_D}{\tau_0} \exp \left[-\frac{E_a}{\hbar\omega + k(T_0 + \beta t)} \right];$$

The speed of the vibrationally unexcited coupling is determined by:

$$\nu_D^v = \frac{l_D}{\tau_0} \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right];$$

$$\tau = \tau_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right];$$

With the thermal nonequilibrium state of the hydrogen atmosphere, we determine:

$$\Gamma_D = \nu \exp \left[-\frac{E_a}{\hbar\omega} \right];$$

To solve two diffusion equations connected through boundary conditions, we find by adding the 15 and 16 equations, and also the corresponding boundary conditions. Then:

$$\frac{\partial (n^v + n)}{\partial t} - \frac{\partial^2 (n^v D^v + nD)}{\partial x^2} = 0;$$

$$-\frac{\partial^2(n^\nu D^\nu + nD)}{\partial x^2}\bigg|_{x=0} = -[\nu_D^\nu n^\nu(0,t) + \nu_D n(0,t)];$$

$$\frac{\partial^2(n^\nu D^\nu + nD)}{\partial x^2}\bigg|_{x=d} = -[\nu_D^\nu n^\nu(d,t) + \nu_D n(d,t)];$$

Using the quasi-equilibrium condition between n^ν and n , we introduce the effective diffusion coefficient and velocity, then we get:

$$n^\nu D^\nu + nD = n(x,t)D^{\text{eff}};$$

$$D^{\text{eff}}(x) = D + D^\nu \frac{L_{ex} \Gamma_{ex} \exp\left(-x\sqrt{\frac{\Gamma_1}{D^\nu}}\right)}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}};$$

$$n^\nu \nu_D^\nu + n \nu_D = n(x,t) \nu_D^{\text{eff}};$$

$$\nu_D^{\text{eff}}(x) = \nu_D + \nu_D^\nu \frac{L_{ex} \Gamma_{ex} \exp\left(-x\sqrt{\frac{\Gamma_1}{D^\nu}}\right)}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}}.$$

Since, the concentration of excited H-bonds in the bulk of the metal is less than the number of non-excited bonds, due to this, the problem reduces to solving one diffusion equation with depth approximations:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{\text{eff}}(x)n(x,t) = 0. \quad (17)$$

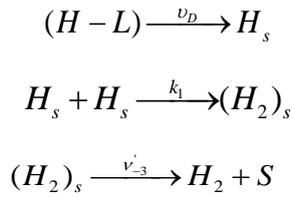
$$\text{to the depths } x \leq L - D^{\text{eff}}(x) = D + D^\nu \frac{\Gamma_{ex} L}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}}, \quad \nu_D^{\text{eff}}(x \leq L) = \nu_D + \nu_D^\nu \frac{\Gamma_{ex} L}{\sqrt{D^\nu \Gamma_1 + \nu_D^\nu}};$$

$$\text{while } x \geq L - D^{\text{eff}}(x) = D, \quad \text{где } L \geq \left(L_{ex}, \sqrt{\frac{D^\nu}{\Gamma_1}}\right). \quad \nu_D^{\text{eff}}(x \geq L) = \nu_D.$$

Accordingly, with the boundary conditions:

$$\begin{aligned} D^{\text{eff}} \frac{\partial n}{\partial x}\bigg|_{x=0} &= -\nu_D^{\text{eff}} n(0,t); \\ -D^{\text{eff}} \frac{\partial n(x-0)}{\partial x}\bigg|_{x=L} &= -D \frac{\partial n(x+0)}{\partial x}\bigg|_{x=L}; \\ n(L-0) &= n(L+0). \end{aligned}$$

After diffusion of the hydrogen atom in the volume of the metal, these atoms on the surface recombine into molecules. This process is described by a step model, which has the form:



We introduce the notation for surface concentrations at time t : $H_s \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_s \rightarrow N_2(t)$, $(H_2^v)_s \rightarrow N_2^v(t)$. The change in the concentrations of adsorbate with time is described by a system of differential kinetic equations [10, 50]:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_1}{dt} &= \nu_D^v n^v(0,t) + \nu_D n(0,t) - \nu N_1^2 \\
\frac{dN_2}{dt} &= \Gamma_3 N_2^v - (\Gamma_2 + \nu_{-3}) N_2 \\
\frac{dN_2^v}{dt} &= \Gamma_2 N_2 + \nu N_1^2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) N_2^v
\end{aligned}$$

Solving the diffusion equation with the step model taken into account, this allows us to determine the flow of outgoing molecules:

$$I = \nu_D^{\text{ph}} n^v(0,t). \quad (18)$$

Results and discussion

The numerically solved equation 10 and 17 by the finite element method was modeled using the computer program Matlab. And the experimental results were obtained by the electrolytic method with radiation-stimulated and thermally stimulated gas evolution.

The simulation was carried out with the following parameters:

- start temperature $^{\circ}\text{C}$;
- finish temperature $^{\circ}\text{C}$;
- time, sec.;
- pre-exponential diffusion factor D_0 ;
- activation energy of hydrogen diffusion E_a ;
- energy of decomposition of hydride E_g ;
- heating rate;
- hydrogen concentration.

Further, the obtained simulation results were compared with the experimental data (see fig. 3 – 7.).

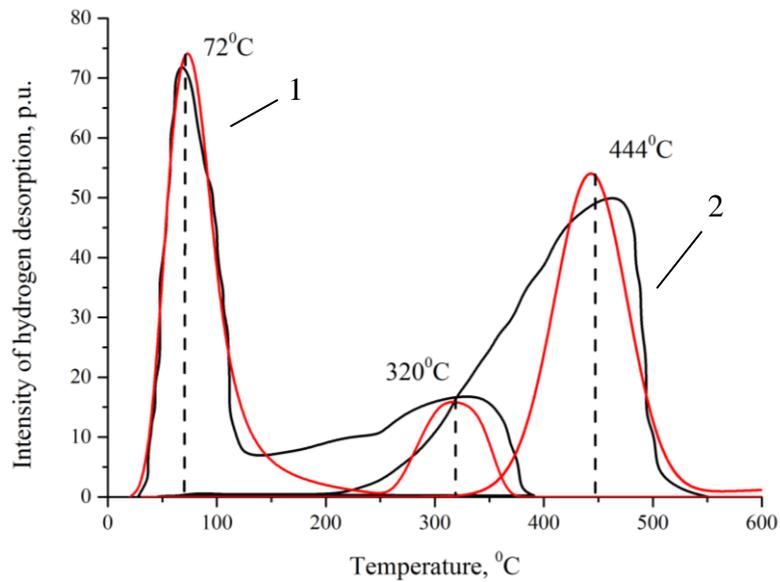


Figure 3 - calculated results of radiation-stimulated (1) and thermally stimulated hydrogen output from palladium at the following parameters: 1) $E_a=0,15\text{eV}$, $D_0=8\cdot 10^{-3}\text{sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$, $E_g=2,9\text{eV}$; $k_0=10^{12}\text{sec}^{-1}$; 2) $E_a=0,23\text{eV}$, $D_0=6,92\cdot 10^{-3}\text{sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$.

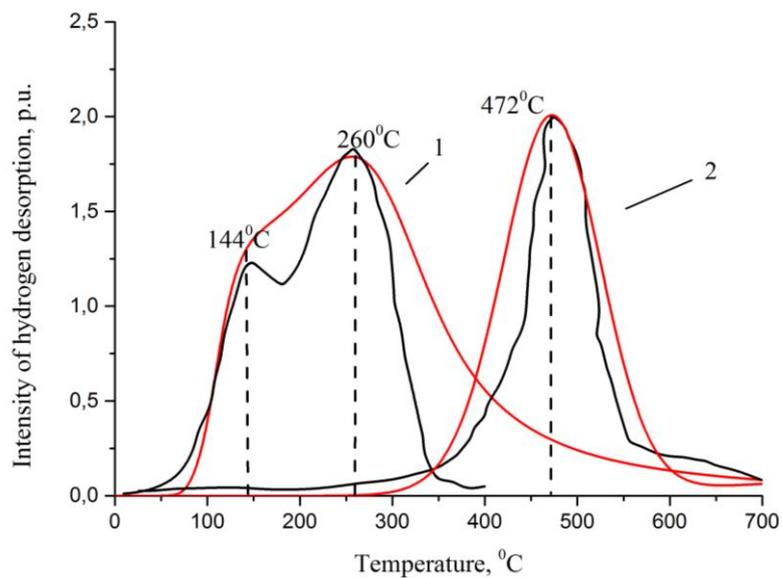


Figure 4 - calculated results of radiation-Stimulated (1) and thermally stimulated hydrogen output from nickel at parameters: 1) $E_a=0,12\text{eV}$, $D_0=6\cdot 10^{-3}\text{sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$, $E_g=2,78\text{eV}$; $k_0=10^{12}\text{sec}^{-1}$; 2) $E_a=0,39\text{eV}$, $D_0=8\cdot 10^{-3}\text{sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$.

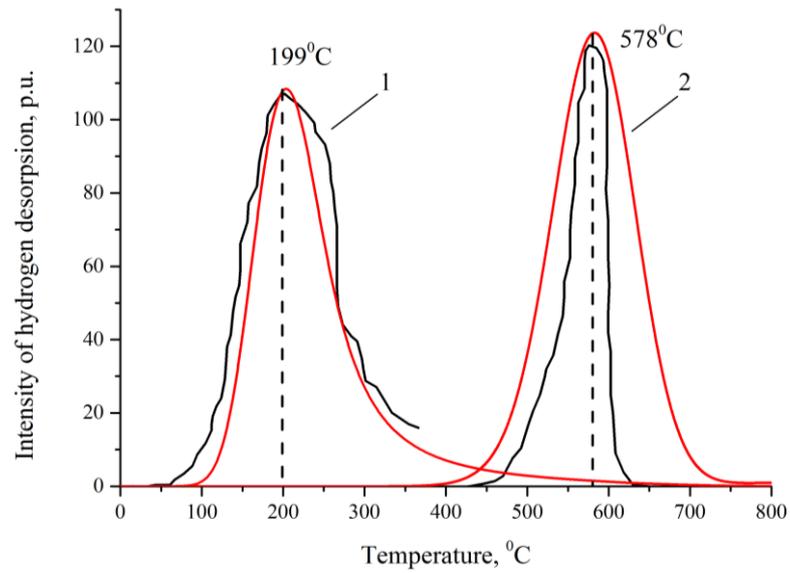


Figure 5 - calculated results of radiation-Stimulated (1) and thermally stimulated hydrogen output from zirconium at parameters: 1) $E_a=0,23\text{eV}$, $D_0=3\cdot 10^{-3}\text{ sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$; 2) $E_a=0,49\text{eV}$, $D_0=3,9\cdot 10^{-3}\text{ sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$.

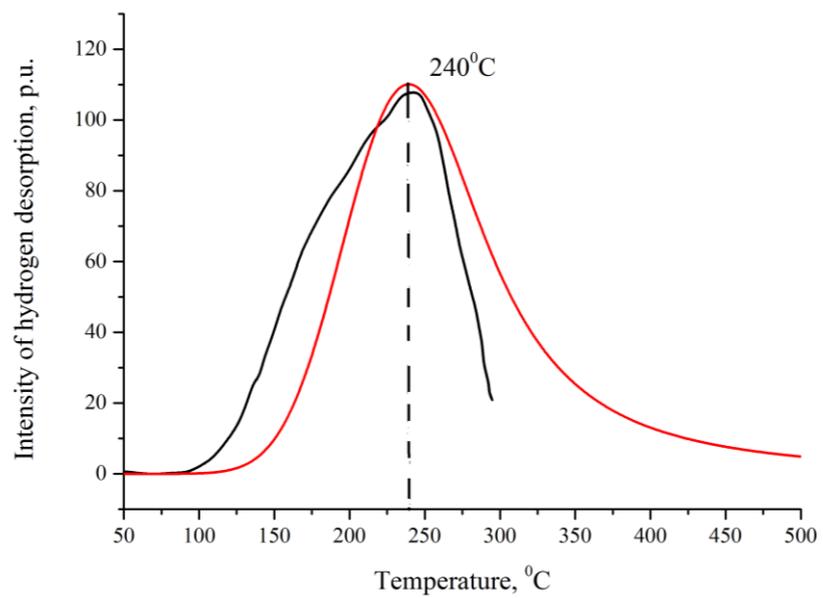


Figure 6 – calculated results of radiation-stimulated hydrogen output from titanium at parameters: $E_a=0,19\text{eV}$, $D_0=7,2\cdot 10^{-3}\text{ sm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$.

Conclusion

It can be seen from the fig. 3 – 6 that the simulated results correspond to the experimental. That is, this model explains at least two well-known experimental facts: nonlinear dependence of the hydrogen isotopes release on the current density of the electron beam; dependence of the hydrogen yield on the irradiation time of the sample.

The rate of diffusion significantly exceeds the rate of thermal equilibrium diffusion in metals, can occur in the presence of long-lived time scale of single phonon and electron relaxation, vibrationally excited H-bonds. Excitation of the hydrogen-metals subsystem stimulates the diffusion process, not the energy of thermal fluctuations, and the excess energy of the non-equilibrium vibration in the hydrogen subsystem $\hbar\omega$, supported by irradiation. In this case, the effective coefficient and the rate of diffusion are $D^{\text{ef}}, v^{\text{ef}} \sim \exp(-E_a/\hbar\omega)$, where E_a - the activation energy of diffusion, which can significantly exceeds the equilibrium (D), $v_D \sim \exp(-E_a/kT)$.

Nonlinearity in the dependence of current density, on the release of hydrogen isotopes from metals, on the electron beam current is explained in the frame of the above model. The increase in the rate of hydrogen yield from the surface, and stimulate the desorption of hydrogen molecules from the surface under the effect of radiation.

References

1. Martin W., Michael B., Philipp S. Hydrogen today. Cambridge University Press. 2010.
2. Rakhmankulov M.M. Metallurgy of strategic metals and alloys. - Moscow: Teplotehnik, 2008. - 504 p.
3. Vladimir A., Dejan G., Jasmina G. Hydrogen Economy: Modern Concepts, Challenges and Perspectives 2012.
4. D. Eliezer, N. Eliaz, O.N. Senkov, F.H. Froes. Positive effects of hydrogen in metals. *Materials Science and Engineering A280* (2000) 220–224.
5. A. S. Rokhmanenkova, A. Yu. Kuksinb, and A. V. Yanilkina. Simulation of Hydrogen Diffusion in TiHx Structures. *Physics of Metals and Metallography*, 2017.
6. K.G. Wang, M. Ortiz, M.P. Ariza. Long-term atomistic simulation of hydrogen diffusion in metals. *International journal of hydrogen energy/* 2015.
7. J. Li, A. Oudriss, A. Metsue, J. Bouhattate, X. Feugas Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion. *Sci Rep*, 7 (2017), p. 4504
8. Influence of thermal annealing and radiation enhanced diffusion processes on surface plasmon resonance of gold implanted dielectric matrices, *Radiation Physics and Chemistry*. 2018.
9. A review on hydride precipitation in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* Volume 466, November 2015.
10. E. David. An overview of advanced materials for hydrogen storage. *J Mater Process Technol*, 2005.
11. Du A.J., Smith S.C. & Lu G.Q. First-Principle Studies of the Formation and Diffusion of Hydrogen Vacancies in Magnesium Hydride, *Journal of Physical Chemistry*. – 2007.
12. Konstantinos Alexanderou. Ionizing radiation effects on graphene based field effects transistors. Columbia university. 2016.
13. S. Frappart, X. Feugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010.
14. Chernov I.P, Tyurin Yu.I., Krening M., Baumbach H. Radiation-stimulated hydrogen output from metals. Tomsk: Izd-vo Tom Un-ta, 2000.
15. Samarsky A.A. The theory of difference schemes: a tutorial. Moscow: Science Physico-mathematical liter, 2006.
16. Masato Ito, Daigo Setoyama, Junji Matsunaga. Electrical and thermal properties of titanium hydrides // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – № 420.