

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика»  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>Изучение процессов термостимулированного и неравновесного выхода изотопов водорода из Pd, Ni, Pt, Zr, Ti</b>

УДК 539.2:669.788.081:546.11-123.02

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ91	Ма Сяоле		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ	Тюрин Ю.И.	д.ф.-м.н. профессор		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Киселева Е.С.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Антоневич О.А.	к.б.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	д.т.н. профессор		

## Запланированные результаты освоения ООП

Код	Результат освоения ООП
<b>Общекультурные компетенции</b>	
ОК-1	Способность к абстрактному мышлению, анализу, синтезу
ОК-2	Готовность действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения
ОК-2	Готовность действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения
ОК-3	Готовность к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
ОПК-1	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах, на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности
ОПК-2	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
ОПК-3	Способность к активной социальной мобильности, организации научно-исследовательских и инновационных работ
ОПК-4	Способность адаптироваться к изменению научного профиля своей профессиональной деятельности, социокультурных и социальных условий деятельности
ОПК-5	Способность использовать свободное владение профессионально-профилированными знаниями в области компьютерных технологий для решения задач профессиональной деятельности, в том числе находящихся за пределами направленности (профиля) подготовки
ОПК-6	Способность использовать знания современных проблем и новейших достижений физики в научно-исследовательской работе
ОПК-7	Способность демонстрировать знания в области философских вопросов естествознания, истории и методологии физики
<b>Профессиональные компетенции</b>	
ПК-1	Способность самостоятельно ставить конкретные задачи научных исследований в области физики и решать их с

Код	Результат освоения ООП
	помощью современной аппаратуры и информационных технологий с использованием новейшего отечественного и зарубежного опыта
ПК-2	Способность свободно владеть разделами физики, необходимыми для решения научно-инновационных задач, и применять результаты научных исследований в инновационной деятельности
ПК-3	Способность принимать участие в разработке новых методов и методических подходов в научно-инновационных исследованиях и инженерно-технологической деятельности
ПК-6	Способность методически грамотно строить планы лекционных и практических занятий по разделам учебных дисциплин и публично излагать теоретические и практические разделы учебных дисциплин в соответствии с утвержденными учебно-методическими пособиями при реализации программ бакалавриата в области физики
ПК-7	Способность руководить научно-исследовательской деятельностью в области физики обучающихся по программам бакалавриата
<b>Профессиональные компетенции университета</b>	
ДПК(У)-1	Способность планировать и проводить фундаментальные исследования в проектах в области ядерно-физических исследований, взаимодействия излучения с веществом, а также модернизация современных и создание методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел
ДПК(У)-2	Способность обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (специальность) 03.04.02 «Физика»  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

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

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ91	Ма Сяоле

Тема работы:

**Изучение процессов термостимулированного и неравновесного выхода изотопов водорода из Pd, Ni, Pt, Zr, Ti**

Утверждена приказом директора (дата, номер)

27.01.2021, № 27-32/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

##### Исходные данные к работе

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

1. Насыщенные водородом металлические образцы Pd, Ni, Pt, Zr, Ti электрохимическим методом и медом Сивертса;
2. Методики изучения газовыделения водорода при термическом линейном и радиационном нагреве;
3. Модели, описывающие газовыделение водорода из металлов.

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b> <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>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Формирование обзора литературы по исследуемой теме;</li> <li>2. Экспериментальное исследование термостимулированного и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из предварительно насыщенных водородом металлических образцов;</li> <li>3. Аналитическое и численное моделирование и аппроксимация полученных экспериментальных результатов.</li> </ol>
<p><b>Перечень графического материала</b> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Схема установки для исследования термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода;</li> <li>2. Схема установки для насыщения водородом;</li> <li>3. Экспериментальные и расчетные спектры газовыделения водорода из Pd, Ni, Pt, Zr, Ti.</li> </ol>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Киселева Елена Станиславовна, доцент ОСГН ШБИП</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Антоневич Ольга Алексеевна, доцент</p>
<p>Иностранный язык</p>	<p>Зяблова Наталья Николаевна, доцент ОИЯ ШБИП</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>Глава 1. Взаимодействие водорода с металлами</p>	
<p>Глава 3. Модель для описания термостимулированного газовыделения водорода из металлов.</p>	

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

**Задание выдал руководитель:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ91	Ма Сяоле		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБМ91	Ма Сяоле

<b>Шлока</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>ОЭФ</b>
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление/специальность</b>	03.04.02 Физика

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование</i>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды 30,2 %</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ</i>
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения; Планирование научно-исследовательских работ.</i>
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности</i>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>
2. <i>Матрица SWOT</i>
3. <i>Диаграмма Ганта</i>
4. <i>Альтернативы проведения НИ</i>
5. <i>График проведения и бюджет НИ</i>
6. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>

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

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОСГН ШБИП	Киселева Елена Станиславовна	к.э.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБМ91	Ма Сяоле		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа ОБМ91	ФИО Ма Сяоле
-----------------	-----------------

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Физика (03.04.02)

Тема ВКР:

<b>Исследование процессов термостимулированного и неравновесного выхода изотопов водорода из Pd, Ni, Pt, Zr, Ti</b>	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p><i>Работа проводилась в лаборатории технологий водородной энергетики, ауд.204-3 уч.к. Национального исследовательского Томского политехнического университета.</i></p> <p><i>Применялась установка для исследования термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода из Pd, Ni, Pt, Zr, Ti.</i></p> <p><i>Технический процесс заключается в насыщении водородом металлов с помощью автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller, электрохимическом, плазменным методами, и стимулированном выделении водорода из металлов при термическом и радиационном нагреве.</i></p>
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>– Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 09.03.2021)</p> <p>– инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В;</p> <p>– инструкция № 2-07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением.</p> <p>– инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ;</p> <p>– ГОСТ 22269-76. Система «человекмашина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования.</p> <p>– ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.</p> <p>– ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических</p>

	<i>лабораториях (общие положения).</i>
<b>2. Производственная безопасность:</b> 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	<i>Вредные факторы:          -Отклонение показателей микроклимата          -Повышенный уровень ионизирующего излучения          -Превышение уровня шума          -Недостаточная освещенность рабочей зоны          Опасные факторы:          -Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека</i>
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	<i>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. Для охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения и истощения, необходимо разработать меры по переработке отходов исследования.</i>
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	<i>Защита в чрезвычайных ситуациях:          – Пожар</i>

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Антоневич О.А.	к.б.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ91	Ма Сяоле		



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

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (специальность) 03.04.02 «Физика»  
 Уровень образования Магистратура  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики  
 Период выполнения Осенне-весенний семестр 2020/2021 учебного года

Форма представления работы:

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)
09.01.2021	Формирование обзора литературы	10
01.02.2021	Проведение экспериментального исследования	20
01.03.2021	Выполнение численного и аналитического моделирования	20
01.04.2021	Анализ полученных экспериментальных и расчетных результатов	20
19.04.2021	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
03.05.2021	Социальная ответственность	10
17.05.2021	Иностранный язык	10

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ	Тюрин Ю.И.	д.ф.-м.н. профессор		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	д.т.н. профессор		

**РЕФЕРАТ**

Выпускная квалификационная работа содержит 131 страницы, 48 рисунков, 32 таблицы, 89 литературный источник, 2 приложения.

Ключевые слова: термостимулированное газовыделение, радиационно-стимулированное газовыделение, водород, коэффициент диффузии, энергия активации.

Объектом исследований являлся модель, описывающая газовыделение изотопов водорода из предварительно насыщенных водородом металлических образцов Pd, Ni, Pt, Zr, Ti различной толщиной при термическом линейном и радиационном нагреве.

Целью работы: экспериментальное изучение и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом металлических образцов при термическом и радиационном нагреве.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Подготовить обзор по теме исследования и сформулировать задачу исследования;
2. Провести экспериментальное исследование термостимулированного и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из металлов Pd, Ni, Pt, Zr, Ti;
3. Выполнить численное и аналитическое моделирование процессов ТСГВ и РСГВ и найти аналитические аппроксимации выхода водорода из металлов Pd, Ni, Pt, Zr, Ti при термическом и радиационном нагреве
4. Сопоставить результаты аналитического и численного моделирования с экспериментальными данными

РЕФЕРАТ .....	10
Введение.....	13
Глава 1. Взаимодействие водорода с металлами (Ti, Zr, Pd, Ni, Pt) .....	15
1. 1 Водород в металлах .....	15
1. 1.1 Взаимодействие водорода с титаном.....	17
1. 1.2 Взаимодействие водорода с никелем.....	19
1. 1.3 Взаимодействие водорода с цирконием .....	20
1. 1.4 Взаимодействие водорода с палладием и платиной .....	22
1. 2 Диффузия водорода в металлах.....	25
1.3 Методы стимулированного выхода водорода из металлов .....	26
1.3.1 Термостимулированное газовыделение .....	26
1.3.2 Радиационно-стимулированное газовыделение .....	28
Глава 2. Экспериментальное исследование выхода водорода из Ti,Zr,Ni,Pd,Pt	29
2.1 Методы насыщения водородом .....	29
2.1.1 Электролитическое насыщение водородом .....	30
2.1.2 Насыщение водородом из газовой фазы (метод Сивертса).....	31
2.2 Установка для исследования термостимулированного и радиационно- стимулированного выхода водорода из металлов .....	32
2.3 Экспериментальные результаты.....	35
2.3.1 Экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода .....	36
2.3.2 Экспериментальные результаты радиационно-стимулированного газовыделения водорода .....	39
Глава 3. Моделирование выхода водорода из металлов .....	43
3.1 Модель для описания термостимулированного газовыделения водорода	43
3.2 Выход водорода из гидридо-образующих материалов Ti, Zr.....	57
3.3 Модель для описания радиационно-стимулированного газовыделения водорода из металлов.....	62
3.4 Модель полубесконечного образца.....	66

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
69	
4.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....	69
4.2 Анализ конкурентных технических решений .....	70
4.3 SWOT-анализ.....	72
4.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	74
4.5 Вычисление бюджета .....	77
4.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	85
Глава 5. Социальная ответственность.....	89
Введение.....	89
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности. ....	89
5.2 Производственная безопасность. ....	91
5.3 Экологическая безопасность.....	100
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. ....	101
Заключение .....	103
Список литературы .....	105
Приложение А .....	114
Глава 6. Обзор на иностранном языке .....	115
Introduction .....	115
6.1 The interaction of hydrogen with metal.....	116
6.2 Diffusion of hydrogen in metals .....	117
6.3 Experimental part.....	118
6.5 Modeling the release of hydrogen from metals .....	120
6.5.1 Model for describing thermally stimulated hydrogen gas evolution.....	120
6.5.2 Semi-infinite sample .....	126
Conclusion.....	128
Приложение В.....	130

## **Введение**

Поведение водорода в металлах становится все более многоплановой междисциплинарной проблемой на стыке физики и химии твердого тела [1, 2].

Взаимодействие между водородом и металлом имеет как положительные, так и отрицательные стороны: с одной стороны, поскольку водород очень активен и легко вступает в реакцию с металлами, происходит водородное охрупчивание, которое приводит к разрушению материала и рассматривается как вредный элемент [3, 4]; с другой стороны, водород чрезвычайно важен. Потребляемая ценность водорода, такая как применение технологии термической обработки водородом, может значительно улучшить рабочие характеристики металлических материалов [2]. Металл является эффективным материалом для хранения водорода, что имеет очень высокую ценность для развития широкого применения в водородной энергетике [2, 5, 6,].

Исследования водородного охрупчивания металлов продолжаются в течение десятков лет, но конкретный механизм водородного охрупчивания еще не определен однозначно, что ограничивает решение проблемы водородного охрупчивания, и до сих пор остается горячей точкой исследований для ученых. Обоснованное использование и контроль содержания и форм метало-гидридов могут улучшить пластичность металла или использование металлов в качестве материала для хранения водорода. Технология обработки водородом, использует обратимый эффект водородного легирования в сплаве для контроля микроструктуры сплава и улучшения конечных механических свойств. Исследование и разработка высокоэффективных материалов для хранения водорода является ключом к практическому использованию водорода в качестве энергоносителя. В настоящее время широко изучаются материалами для хранения водорода. Скорость абсорбции, ёмкость хранения, температура и скорость выхода из металлогидридов определяется деталями процессов образования связи металл-водород [2, 3, 4].

Для того чтобы оптимизировать характеристики хранения водорода в

материалах и разработать новые материалы для хранения водорода, необходимо уточнить механизм хранения водорода в материалах. Переходные металлы широко используются в исследованиях различных каталитических реакций водорода. Для реализации процесса каталитического получения водорода необходимо исследовать детали кинетического процесса взаимодействия водорода с поверхностью металла [6, 7].

Как правило, требуется найти распределение водорода в металле, входной и выходной потоки газа с учетом адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности, предложить методы определения параметров диффузионных и адсорбционно-десорбционных процессов по экспериментальным данным, исходя из условий насыщения материалов водородом, скорости и режимов нагрева образцов, включая, например, радиационный нагрев, форму и размер образцов [8].

В данной работе остановимся на моделировании метода термостимулированного и радиационно-стимулированного газовыделения водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов для определения параметров взаимодействия водорода с гидридо-образующими Ti, Zr и формирующими твердые растворы Ni, Pd, Pt переходными металлами.

Положения, выносимые на защиту:

1. С увлечением толщины образцы при термическом нагреве пик десорбции водорода из металлов двигается в высокотемпературную область, а ширина пика растет. Это указывает на лимитирующую роль диффузии в процессах выхода водорода из металлов. По сравнению с термогазовыделением, при радиационном нагреве пик десорбции водорода значительно сдвигается в низкотемпературную область, облучение ускоряет выхода водорода.

2. При моделировании ТСГВ для Ti, Zr, Pt наряду с диффузией, следует учитывать реакции рекомбинации атомов водорода на поверхности с использованием граничного условия:  $\mp D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) n^{\frac{4}{3}}(0, t)$ . А для

Ni и Pd наряду с диффузией и рекомбинацией атомов водорода на поверхности и десорбции молекул водорода с поверхности в граничном условии лимитирующим оказывается процесс выхода водорода из объема на поверхность:  $\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = -v_{\text{диф}} n(\pm \frac{d}{2}, t) \sigma_1 N$ . Получены соотношения между энергией активации, предэкспоненциальными множителями диффузии, рекомбинации и десорбции, толщиной образца, скоростью нагрева и положением пика газовыделения водорода.

### **Цель работы:**

- Экспериментальное изучение и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом металлических образцов при термическом и радиационном нагреве.

Для достижения поставленной цели, необходимо решить следующие задачи:

1. Подготовить обзор по теме исследования и сформулировать задачу исследования;
2. Провести экспериментальное исследование термостимулированного и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из металлов;
3. Выполнить численное и аналитическое моделирование процессов ТСГВ и РСГВ и найти аналитические аппроксимации выхода водорода из металлов при термическом и радиационном нагреве;
4. Сопоставить результаты аналитического и численного моделирования с экспериментальными данными.

## **Глава 1. Взаимодействие водорода с металлами (Ti, Zr, Pd, Ni, Pt)**

### **1. 1 Водород в металлах**

Поведение водорода в металлах является важной технической и научной задачей для широкого круга проблем фундаментального и прикладного характера, таких как водородное охрупчивание материалов, металлогидридные накопители водорода, водородопроницаемость мембран, защитные покрытия. Большинство

интересных свойств систем металл-водород связано с малыми размерами атома водорода ( $0,5\text{\AA}$ ). Водород, как самый маленький из всех атомов, обеспечивает формирование в металле водородной подсистемы с наиболее плотной упаковкой [2, 9].

Водород входит в металлы в виде  $H^{\pm eZ}$  ( $Z \leq 1$  - эффективная валентность). Газообразный водород под высоким давлением, электрохимическое – катодное насыщение водородом, реакции коррозии и воздействие излучения являются типичными источниками водорода в металлах [9].

Для газообразного водорода под высоким давлением растворение водорода включает три этапа: Первый этап – физическая адсорбция водорода на поверхности с низкой энергией активации  $0,03 - 0,05$  эВ. Физическая адсорбция обратима и позволяет быстро достичь равновесия. Второй шаг - химическая адсорбция. Химические взаимодействия происходят в пределах поверхностного атомного слоя. Диссоциативная химическая адсорбция молекулярного водорода (энергия диссоциации молекулы газообразного водорода  $E \approx 4,5$  эВ) происходит на металлах с энергией связи металл-атомарный водород  $E_{\text{Надс}} \geq E/2 = 2,25$  эВ. Третий шаг - растворение водорода – переход между поверхностью и подповерхностными слоями металла – диффузия атомарного водорода, направленная против градиента концентрации водорода [2, 9].

Кривая потенциальной энергии водорода вблизи поверхности металла показана на рисунке 1 [2].

В условиях эксперимента молекулярный водород сталкивается поверхностью металла и захватывается поверхностью металла посредством физической адсорбции. Частично молекулы водорода диссоциируют и химически адсорбируются на поверхности металла в атомарной форме. Атомы водорода мигрируют в объем кристалла по вакансиям, порам, границам зерен, образуя замещающие твердые растворы или твердые растворы внедрения. По мере увеличения количества атомов водорода неравномерная концентрация или температура водорода заставляет атомы водорода диффундировать по междоузлиям металлической решетки, постепенно выравнивая концентрацию и



(или) температуру [2, 10, 11].

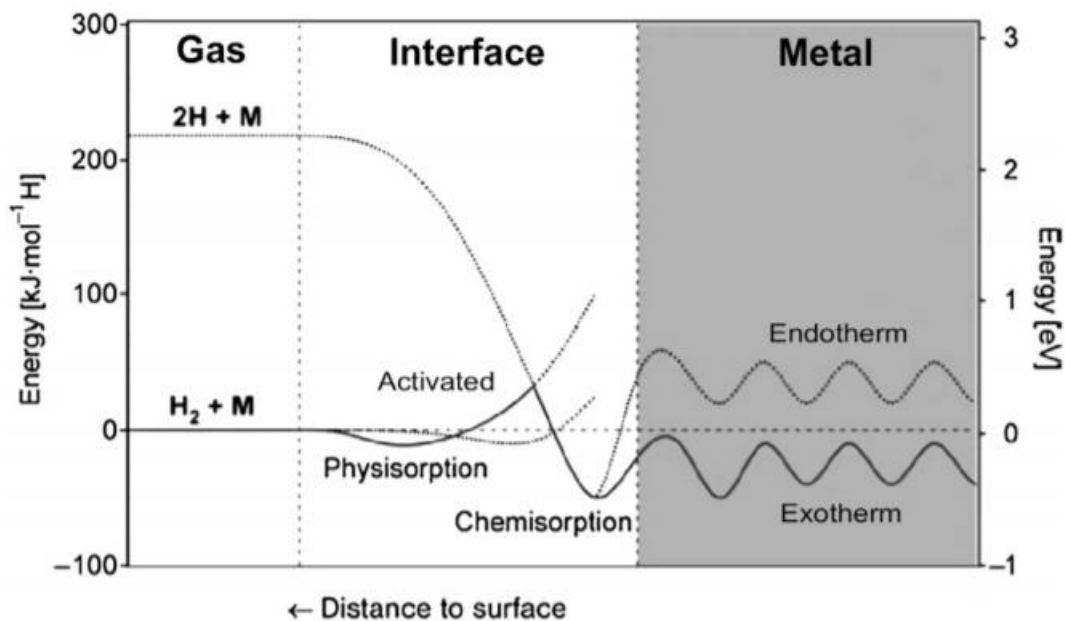


Рисунок 1 - Потенциал Леннарда – Джонса для водорода, приближающегося к металлической поверхности [2].

### 1. 1.1 Взаимодействие водорода с титаном

Благодаря механической прочности, высокой коррозионной, термической и радиационной стойкости, титан и его сплавы широко используются в военной и авиакосмической промышленности, медицине, химии, в атомной промышленности для производства таких компонентов, как конденсоры пара, мишени для трансмутации радиоактивных отходов, транспортные контейнеры, для геологического захоронения высокорadioактивных отходов.

Фазовая диаграмма системы титан-водород приведена на рис 2 [12 - 14].

Водород, взаимодействуя с титаном, накапливается в ловушках (вакансия, дислокация), тем самым распределяется в объеме титане неравномерно, при этом образуя твердые насыщенные растворы и возникают гидриды [15, 16].

Кристаллическая решетка  $\alpha$ -Ti представляет собой плотноупакованную гексагональную кристаллическую структуру с октаэдрической (O) и тетраэдрической (T) порами. Радиус октаэдрической поры составляет приблизительно 0,060 нм, тетраэдрическая пора имеет радиус около 0,033 нм.

Радиус атома водорода составляет около 0,037 нм. Занимая октаэдрическую пустоту атом водорода уменьшает свободную энергию Гиббса решетки  $\alpha$ -Ti и повышает стабильность [15].

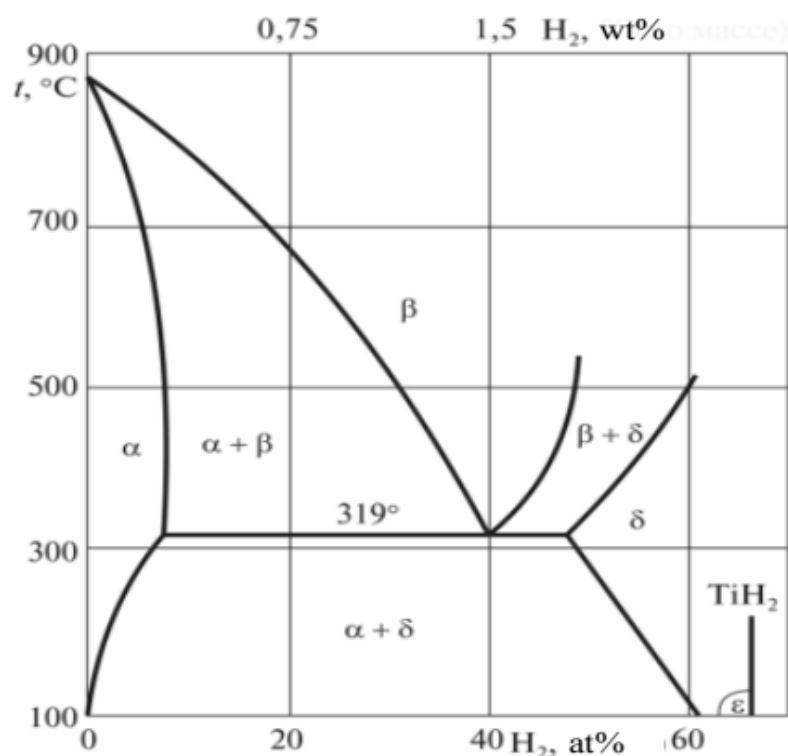


Рисунок 2 - Фазовая диаграмма титан-водород [12, 13]

Кристаллическая решетка  $\beta$ -Ti представляет собой объемно-центрированную кубическую кристаллическую структуру, с октаэдрическими (O) и тетраэдрическими (T) порами. Радиус октаэдрической поры в  $\beta$ -Ti мал (радиус октаэдрической поры составляет примерно 0,022 нм, радиус тетраэдрической поры составляет приблизительно 0,042 нм). Радиус атома водорода соответствует радиусу тетраэдрической поры, а свободная энергия Гиббса меньше в тетраэдрической поре решетки  $\beta$ -Ti [18, 19].

В работе [14, 15] показан путь диффузии водорода в разных фазах титана: атомы водорода диффундирует вдоль пути O-T-T-O в решетке  $\alpha$ -Ti, а в решетке  $\beta$ -Ti диффундирует вдоль пути T-T. Атомы водорода легче диффундируют в решетке  $\beta$ -Ti, чем в решетке  $\alpha$ -Ti. В титановом сплаве  $\alpha + \beta$  атомы водорода, занимающие тетраэдрическую пустоту  $\beta$ -фазы, будут доминировать в процессе диффузии.

## 1. 1.2 Взаимодействие водорода с никелем

Сплавы на основе никеля используются в компонентах атомных электростанций, а также в нефтегазовой промышленности благодаря своим превосходным механическим свойствам и коррозионной стойкости. Однако чистый никель и сплавы на основе никеля, даже при воздействии небольшого количества водорода, очень чувствительны к водородному охрупчиванию [20].

Поведение системы Ni-H сильно зависит от давления H. В равновесии с давлением H<sub>2</sub> порядка 1 атм или менее Ni проявляет черты классического «эндотермического окклюдера» H - он эндотермически реагирует с H. Результатом является очень низкая растворимость H в Ni при комнатной температуре ( $H / Ni - 3 \cdot 10^{-5}$ ) и, что наиболее характерно, положительная температурная зависимость растворимости [21].

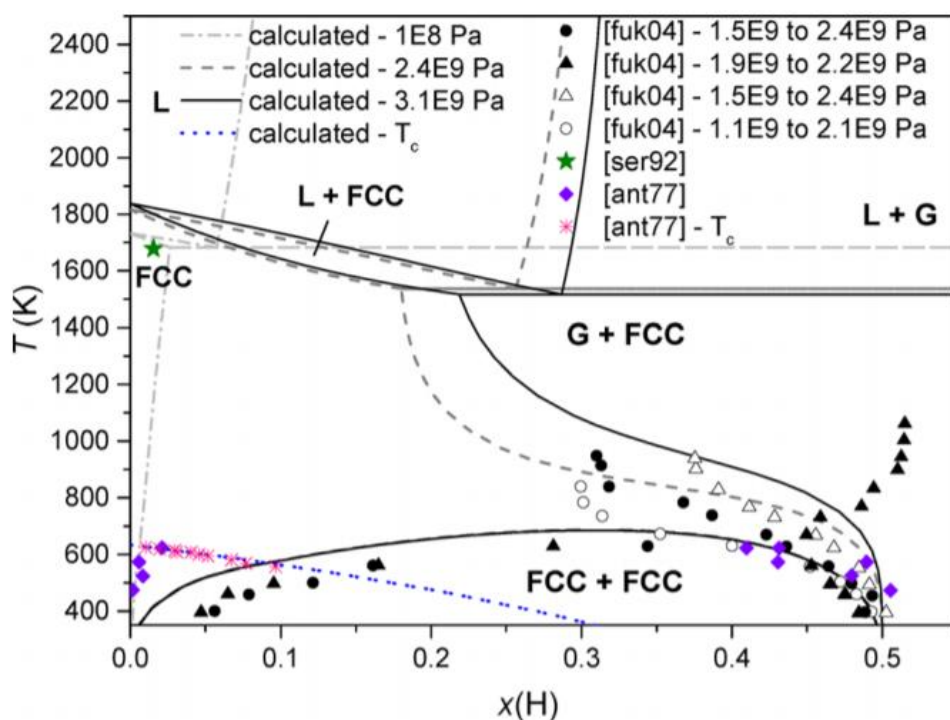


Рисунок 3 - Фазовые диаграммы Ni-H при нескольких давлениях, подчеркивающие образование гистерезиса смешиваемости [23].

При давлениях H<sub>2</sub> в диапазоне от 10 до 100 МПа H заметно снижает температуру плавления Ni, но этот эффект уменьшается при давлении H<sub>2</sub> выше 40 Мпа [22].

Сильная зависимость системы Ni-H от давления соответствует переходу

от эндотермической реакции с  $H_2$  при низких давлениях к экзотермической реакции при высоких давлениях  $H_2$ .

Поскольку никель используется во многих многообещающих сплавах для хранения водорода, например, в сочетании с магнием, лантаном или ванадием, поэтому интересуются характеристики никеля в атмосфере водорода под высоким давлением ( $10^8$  Па).

Бинарная система никель-водород имеет структуру NaCl, соответствующую ГЦК-структуре Ni, в которой все октаэдрические межузельные позиции заняты водородом. Растворимость водорода в чистом никеле очень мала, и образование гидрида происходит в широком промежутке смешиваемости.

Хотя в системе никель-водород обнаружены гидриды NiH, NiH<sub>2</sub>, NiH<sub>3</sub>, однако области их стабильного существования точно не установлены [24].

Pd и Ni изоэлектронны, и фазовые диаграммы систем Pd – H и Ni – H схожи: он представляет собой твердый раствор водорода, занимающий октаэдрические (O) узлы гранцентрированной кубической (ГЦК) металлической решетки. Фазовая диаграмма системы Ni-H показана на рис 3 [23].

### **1. 1.3 Взаимодействие водорода с цирконием**

Металлический цирконий - это типичный материал для хранения водорода. В то же время он также используется в качестве функционального материала для ядерных реакторов из-за его превосходных ядерных свойств. Гидрид циркония можно использовать в области порошковой металлургии, а также в качестве элемента корпуса ТВЭЛа в ядерных реакторах [24].

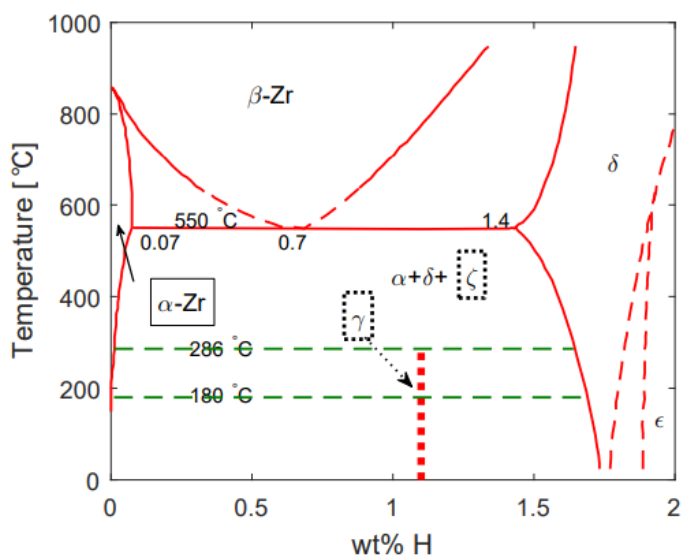


Рисунок 4 - Фазовая диаграмма цирконий-водород [26]

При использовании в качестве материала для хранения водорода металлический цирконий имеет характеристики низкого равновесного давления хранения водорода и большой емкости хранения водорода (числовая плотность атомов водорода  $7,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Максимальное стехиометрическое соотношение хранения водорода для металлического циркония составляет  $\text{H} / \text{Zr} = 2$ , а емкость хранения водорода составляет 2,1% (массовая доля) [24, 25].

На рис 4 представлена фазовая диаграмма системы цирконий-водород [26]. При изменении температуры и содержания водорода образуются гидриды циркония различного строения. Металлический цирконий имеет ГПУ-структуру (фазу), в кристаллической решетке есть октаэдрические и тетраэдрические пустоты, а атомы водорода стремятся занять тетраэдрические полости кристаллической решетки. Гидрид циркония имеет различную структуру с различным содержанием водорода.  $\alpha$ -фаза представляет собой твердый раствор с ГПУ-структурой, а  $\beta$ -фаза представляет собой твердый раствор с ОЦК-структурой. Все атомы водорода занимают тетраэдрические межузельные позиции. Существуют также  $\gamma$ -фазы с fct-структурой,  $\delta$ -фазы с ГЦК-структурой и эpsilon-фаза fct-структурой. Среди них  $\delta$ -фаза является метастабильной фазой, которая при низкой температуре превращается в  $\epsilon$ -фазу [26-29].

Когда металлический цирконий реагирует с изотопами водорода, он проявляет изотопные эффекты с точки зрения тепловых и кинетических

характеристик, а образующиеся гидриды имеют очевидные различия в структуре, электрических, механических и других физических свойствах из-за разного изотопного состава [30].

### 1. 1.4 Взаимодействие водорода с палладием и платиной

Палладий демонстрирует несколько исключительных свойств, которые обеспечивают его интеграцию в различные водородные технологии [31]. Pd считается уникальным материалом с сильным сродством к водороду благодаря его каталитическим и водород-поглощающим свойствам, и он играет важную роль в водородной экономике [31]. Известна фазовая диаграмма системы палладий-водород, как показано на рис 5 [31, 32].

Палладий имеет ГЦК плотноупакованную кристаллическую структуру, и эта структура сохраняется при любых концентрациях растворенного в палладию водорода.

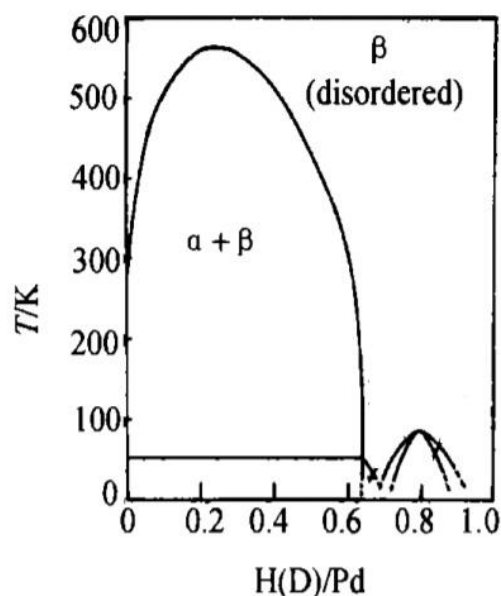


Рисунок 5 - фазовая диаграмма системы палладий-водород [31,32]

Палладий может поглощать большое количество H, с концентрацией выше, чем  $H/Pd = 1,1$  (атомное отношение). Если поместить кристалл палладия в атмосферу водорода, то молекулы водорода, попадающие на поверхность палладия, будут диссоциировать на составляющие их атомы. Химически адсорбированные на поверхности металла атомы, как правило, мигрируют из

одного междоузлия решетки в другое, таким образом, распределяясь как по поверхности металла, так и в его объём [33, 34].

Поглощение водорода Pd приводит к образованию двух фаз. При низких концентрациях водорода (твёрдый раствор) появляется альфа-фаза, тогда как при более высоких концентрациях водорода (гидрид металла) появляется бета-фаза. Палладий в состоянии  $\alpha$ -фазы возникает при низкой концентрации водорода в решетке палладия (до  $H/Pd \sim 0,03$  (атомное отношение)). Палладий в состоянии  $\beta$ -фазы наблюдается при высокой концентрации водорода (выше  $H/Pd \sim 0,60$  (атомное отношение)). Сообщалось, что концентрации водорода и равновесные давления для образования гидридов Pd уменьшаются с уменьшением размеров наночастиц. В отличие от всех других гидридов (кроме гидроксида хрома),  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы имеют одинаковую структуру металлической решетки и состоят из октаэдрически координированных атомов водорода. Другими словами, число доступных мест абсорбции непрерывно увеличивается по мере расширения решетки. Это также причина, по которой водород обладает высокой растворимостью в палладии [34-36].

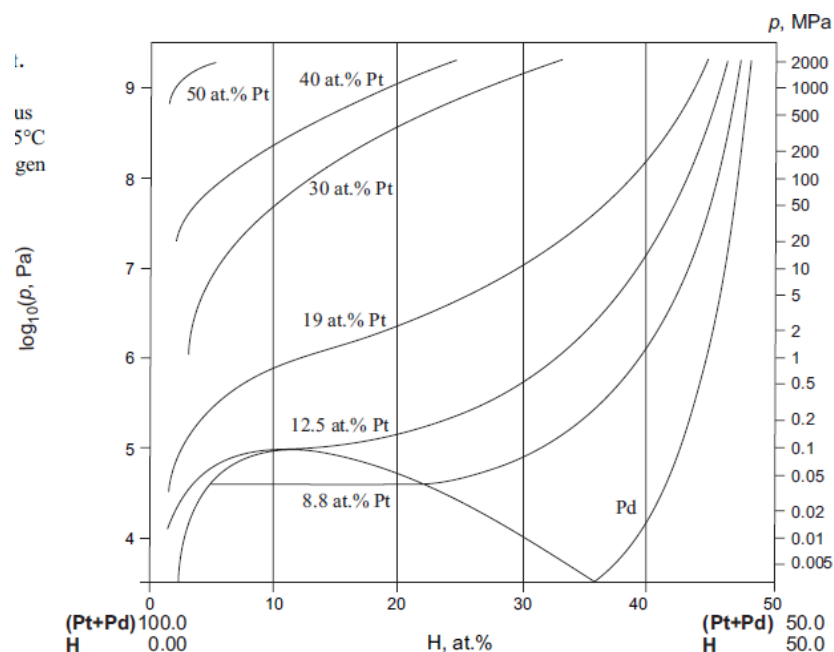


Рисунок 6 - Растворимость водорода в различных сплавах (Pt-Pd) при 25 ° C до давления водорода 2 Гпа [37].

Недавние исследования сверхпроводимости гидридов высокого давления

породили множество расчетов фазовой стабильности при отсутствии их экспериментальной проверки; типичным примером является система Pt–H. Была предсказана стабильность восьми структур ПтГ, в то время как эксперименты выявили существование только гексагональных плотно упакованных (ГКП) и тригональных ПтГ. Было предсказано, что гранецентрированный кубический (fcc) PtH будет почти изоэнтальпическим по отношению к hcp PtH и стабильным вблизи 100 ГПа, но никогда не наблюдался экспериментально. Здесь мы сообщаем о первом синтезе fcc PtH с использованием нагретой лазером алмазной наковальни. Установлено, что он занимает высокотемпературную область фазовой диаграммы в широком диапазоне давлений 20-100 ГПа, будучи метастабильным при комнатной температуре. Наши результаты выглядят многообещающими для выявления слабых аппроксимаций устойчивости современных гидридов высокого давления расчеты *ab initio* [38].

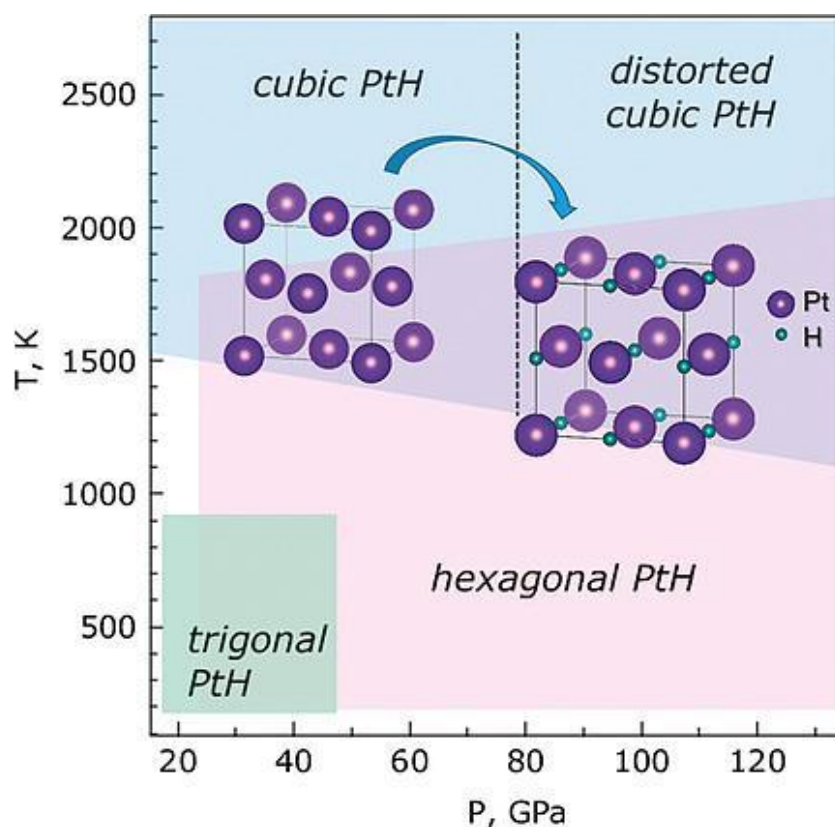


Рисунок 7 - Фазовая диаграмма Pt-H [38]



## 1. 2 Диффузия водорода в металлах

Изучение диффузии и миграции водорода в металлах является важным аспектом определения поведения водорода в металлах.

Большинство особых свойств водородных металлических систем связано с небольшим размером атома Н, что приводит к высокой подвижности водорода в исходных структурах. А именно в металлах его коэффициент диффузии очень высок и при комнатной температуре может достигать значений, таких же, как для ионов водорода в водных растворах. Физические причины высокой подвижности Н двояки. С одной стороны, атомы Н растворяются в междоузлиях и мигрируют по прямому междоузельному механизму, который при низких концентрациях не требует наличия вакансий. С другой стороны, миграция водорода с одной позиции на соседнюю может происходить посредством квантово-механического туннелирования. Последствия высокой мобильности Н многообразны [2]:

1. Тепловое равновесие устанавливается за довольно короткое время ( $10^{-15}$  секунд [37]) при комнатной температуре между Н, растворенным в металле, и газообразным водородом или протонами в водных растворах. Таким образом, термодинамические свойства, особенно химический потенциал водорода, могут быть получены простым измерением парциального давления или электрохимического потенциала.

2. Хранение водорода в металлах и его использование в качестве энергоносителя становится возможным при комнатной температуре.

3. Термодинамическое равновесие может быть достигнуто между водородом и дефектами при температурах, при которых дефекты не аннигилируют.

4. Водород может легко перераспределяться и секретировать на дефектах, возникающих во время обработки или во время пластической деформации, то есть на границах зерен, дислокациях, вершинах трещин. Это взаимодействие приводит к захвату водорода дефектами и снижению энергии образования дефектов. Эти эффекты важны для понимания системы металл-

водород.

Для измерения коэффициента диффузии водорода в металле обычно использует метод электролитической мембраны, метод термической экстракции, метод внутреннего трения и метод упругого последействия и т. д. Когда концентрация водорода высока, для определения используются методы мессбауэровской спектроскопии и нейтронной дифракции.

Обычно процесс диффузии водорода в металлах описывается законом Фика. Диффузионный поток водорода выражается как [40]:

$$J = -D \frac{dn}{dx} \quad (1)$$

где,  $J$  – диффузионный поток, который будет протекать через единицу за единичный время,  $n$  – концентрация водорода,  $x$  – позиция,  $D$  - коэффициент диффузии. При перескоке атомов через барьер температурная зависимость коэффициента диффузии атомов (молекул) газа описывается уравнением Аррениуса [40]:

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (2)$$

где,  $D_0$  –предэкспоненциальный множитель, который определяется параметрам решетки и типом решетки [39],  $E$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана, ( $k = 8,617 \cdot 10^{-5}$  эВ·К<sup>-1</sup>).

### 1.3 Методы стимулированного выхода водорода из металлов

#### 1.3.1 Термостимулированное газовыделение

Первоначально метод термостимулированного газовыделения (ТСГВ) был разработан в науках о поверхности для предоставления информации о кинетике адсорбции и десорбции адсорбционных слоев и для определения состояний связывания абсорбатов или термической эволюции слоя адсорбата, как было описано Шлихтингом и Мензелем [41].

ТСГВ - неизотермический метод исследования кинетики десорбции водорода в образце, который ранее был загружен водородом. После зарядки

образец подвергается определенному температурному профилю, который в основном характеризуется постоянной скоростью нагрева. Во время нагревания поток газа, который десорбируется из образца, регистрируется масс-спектрометром.

Изменение плотности потока водорода, выделяющегося из образца с повышением температуры, дает спектр ТСГВ. Спектр ТСГВ обычно состоит из нескольких пиков десорбции, которые возникают из-за наличия различных мест захвата, высвобождающих захваченный водород при определенной температуре в ходе нагрева.

Частицы, адсорбированные на поверхности, обладают определенной энергией связи с поверхностью. Увеличение температуры поверхности приводит к росту скорости десорбции, а десорбированные частицы могут быть обнаружены при помощи масс-спектрометров. Изучение зависимости скорости десорбции от температуры может дать информацию об энергии связи адсорбата с поверхностью, а точнее об энергии десорбции ( $E_{des}$ ) [41].

Для того чтобы покинуть поверхность адсорбированная частица (атом или молекула) должна обладать минимальной энергией, которая выше активационного барьера, т.е. энергии десорбции  $E_{des}$ .

Экспериментально установлено, что скорость выделения водорода изменяется в зависимости от температуры, но существуют температуры, при которых некоторые газы выходят на относительно максимальный уровень. Все адсорбированные атомы или молекулы занимают одинаковое положение и не взаимодействуют друг с другом, а скорость десорбции описывается следующим выражением [40-42]:

$$r_d = -d\Theta / dt = k_n \Theta^n \exp(-E_d / k_B T) \quad (3)$$

где  $E_d$  – энергия активации десорбции,  $n$  – порядок кинетики десорбции,  $k_n$  – константа скорости десорбции;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура поверхности.

В эксперименте нагрева применяется линейный рост температуры:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (4)$$

где  $t$  – время,  $\beta$  – скорость роста температуры.

Отличительной особенностью термо-десорбционной спектроскопии является то, что по окончании цикла нагрева обычно десорбируются все поверхностные частицы, которые можно десорбировать подобным образом, и потому этот метод привлекателен только тогда, когда нагрев возвращает поверхность к «чистому» состоянию, хотя детальный количественный анализ спектров термодесорбции содержит ошибки, он содержит информацию о сорбционных состояниях, что во многом подобно качественному анализу с помощью дифракции медленных электронов, широко используемому для определения общей структуры поверхности [43, 44].

### 1.3.2 Радиационно-стимулированное газовыделение

Радиационно-стимулированное газовыделение изотопов водорода из металлов изучается достаточно длительное время в связи с проблемами первых стенок термоядерных и ядерных реакторов.

Полученная информация при радиационно-стимулированном газовыделении отличается от термостимулированной. Установлено, что для радиационно-стимулированного газовыделения водорода из металлов наблюдается характерно ускорение диффузионных и десорбционных процессов.

Воздействие ионизирующего излучения с энергией ниже порогового значения образования дефектов вызывает: высвобождение атомов водорода с дислокаций, стимулированную десорбцию водорода с границ зерен и неравновесную диссоциацию молекул водорода в микрополостях [45].

Под действием излучения возбуждаются локальные колебания Н-связей, энергия которых лежит вне фоновый спектр кристалла и в процессе колебательной релаксации возбужденных Н-связей генерируется сразу 3–5 фононов.

Энергия с возбужденных Н-связей может передаваться по механизму

«диполь (квадруполь) - заряд» электронной подсистеме твердых тел [47].

Наличие водородной подсистемы в кристаллической решётке твердого тела создает благоприятные условия для резонансного колебательно-колебательного (V-V) и колебательно-поступательного обмена (V-T), неравновесного перераспределения и выделения водорода из твердых тел при облучении [45, 46].

Другой дополнительной причиной неравновесного выделения водорода (дейтерия) из металла, насыщенного атомами H и D, при облучении является эффективное снижение потенциального барьера для выхода  $H^+$  и  $D^+$  из объёма металла на поверхность. А также нейтрализация  $H^+$  и  $D^+$  ионов, ускорение рекомбинации H и D атомов с образованием с образованием и неравновесной десорбции молекул  $H_2$  [45, 46].

## **Глава 2. Экспериментальное исследование выхода водорода из Ti,Zr,Ni,Pd,Pt**

### **2.1 Методы насыщения водородом**

Чтобы изучать газовыделение водорода из металлов, необходимо предварительно насытить исследуемые образцы водородом. Процесс взаимодействия водорода с металлами включает в себя ряд последовательных стадий (адсорбцию, абсорбцию, а также диффузию в кристаллической решетке), роль, которых в различных условиях может существенно меняться. Если вся внешняя поверхность образца находится в контакте с водородом и в металле отсутствуют нарушения регулярной кристаллической решетки и ее сплошности (пузыри, поры, вакансии и т.д.), то процессы взаимодействия водорода с металлом при заданных условиях через некоторый промежуток времени завершится равномерным насыщением металла. При этом будет достигнуто равномерное распределение водорода между металлом и окружающей средой [47].

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

температуре (метод Сивертса). Не менее известным способом является электролитическое насыщение металлов и полупроводников водородом (катодное насыщение). Кроме этого, еще бывает способ внедрения водорода из плазмы газового разряда [47-53].

### 2.1.1 Электролитическое насыщение водородом

Электрохимическое насыщение водородом заключается в размещении образца на катоде электролитической ячейки и использовании платинового листа в качестве анода для введения водорода в металл за счет катодного эффекта процесса электролиза. Ионы водорода, ионизированные электролитом, получают электроны на катоде с образованием атомов водорода и адсорбируются на поверхности катода. Часть адсорбированных атомов водорода диффундирует в образец посредством адсорбции, а другая часть рекомбинирует в молекулы водорода на поверхности катода. Молекулы  $H_2$  собираются в пузырьки водорода и перетекают в электролизную жидкость. Во время насыщения электролитическим водородом состав электролита, величина плотности тока через электролит, температура электролита во время зарядки водородом и материал самого образца влияют на поглощение водорода катодом. Установка для электрохимического насыщения водородом как показано на рисунке 8 [48].

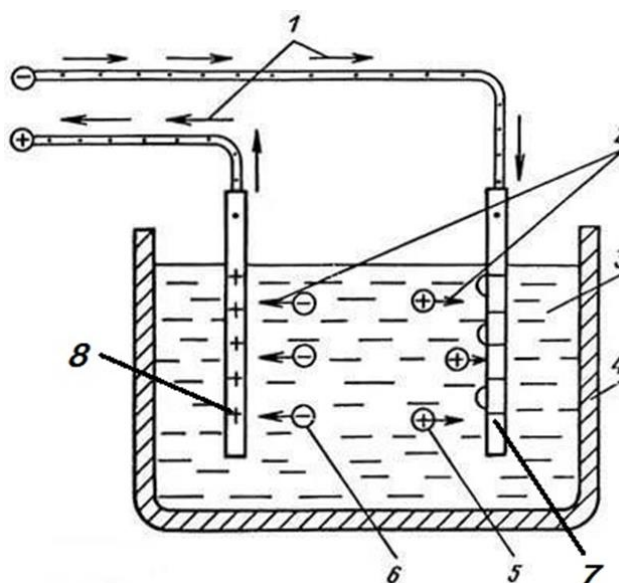


Рисунок 8 – Функциональная схема установки для исследования

насыщение водородом: 1 – ток электронов; 2 – направление движения ионов; 3 – электролит; 4 – корпус; 5 – положительные ионы  $H^+$  (ионы водорода); 6 – отрицательные ионы  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ; 7 – катод (палладий); 8 – анод [48].

Электрохимическое насыщение водородом имеет следующие преимущества:

1. Может быть получена высокая концентрация водорода в катоде;
2. Возможность контролировать время насыщения, температуру насыщения водородом и другие условия для получения необходимой концентрации водорода в катоде;
3. Простота эксплуатации, безопасность, низкая стоимость оборудования, простота и надежность конструкция.

### **2.1.2 насыщение водородом из газовой фазы (метод Сивертса)**

Традиционным способом насыщения материалов изотопами водорода является метод Сиверта, при котором насыщение металла водородом осуществляется из газовой фазы под большим давлением при нагреве.

Метод Сивертса – основан на непосредственном определении объема газа, поглощенного металлом при известных условиях. Принципиальная схема установки, как показано на рисунке 9 [49], применяющейся в этом случае, состоит из реакционного сосуда, содержащего образец металла, нагретого до заданной температуры и измерительной системы, включающей вакуумметр, барометрическую трубку или другое устройство для измерения давления. Реакционная система подключается к вакуумным насосам и к источнику газа, растворимость которого предполагают измерить.

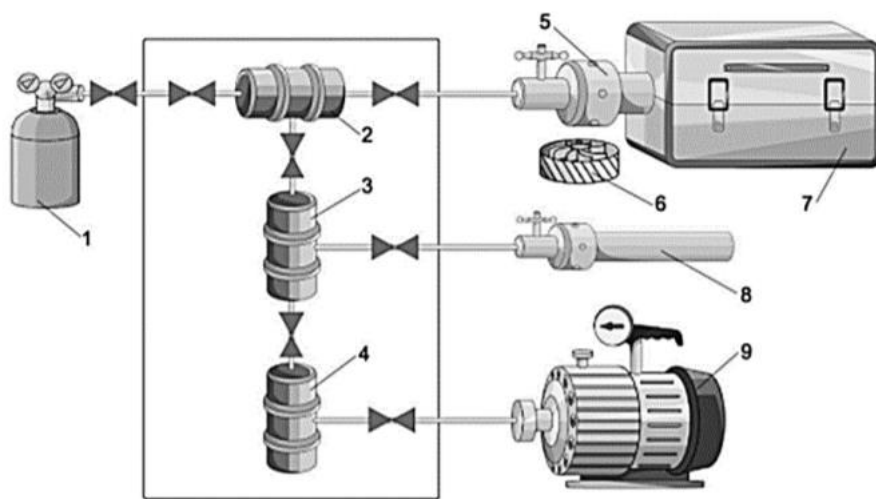


Рисунок 9 - Схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller»: 1 – генератор водорода; 2, 3, 4 – каналы подачи/откачки водорода; 5 – большая камера; 6 – вентилятор; 7 – печь; 8 – малая камера; 9 – вакуумный насос [49].

В подготовленную к опыту реакционную систему впускают измеренное количество газа. Если объем системы и распределение температур в ней известны, то по газовым законам ( $PV=nRT$ ) может быть рассчитано начальное давление в системе. Конечное давление измеряется непосредственно после окончания поглощения. По разности начального и конечного давлений определяется объем поглощенного газа. Поглощенное количество водорода также может определяться по измерению разности масс насыщенного и исходного образцов.

## 2.2 Установка для исследования термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов

Как показано на рис 10 [54], установка состоит из трех основных частей: а) вакуумная система, б) блок реакции и в) блок измерения.

Вакуумная система состоит из трех насосов: вспомогательный насос Oil-free scroll vacuum pump ISP-500C 9, гибридный турбомолекулярный насос ATH 300 FPM 5 и турбомолекулярный насос TMP-300M 4, которые обеспечивают получение сверхвысокого вакуума до остаточного давления  $10^{-7}$  Па во всех аналитических камерах. Для измерения давления в системе применяются



вакуумметры: PDR900 vacuum gauge controller и СС-10 широкодиапазонный вакуумметр.

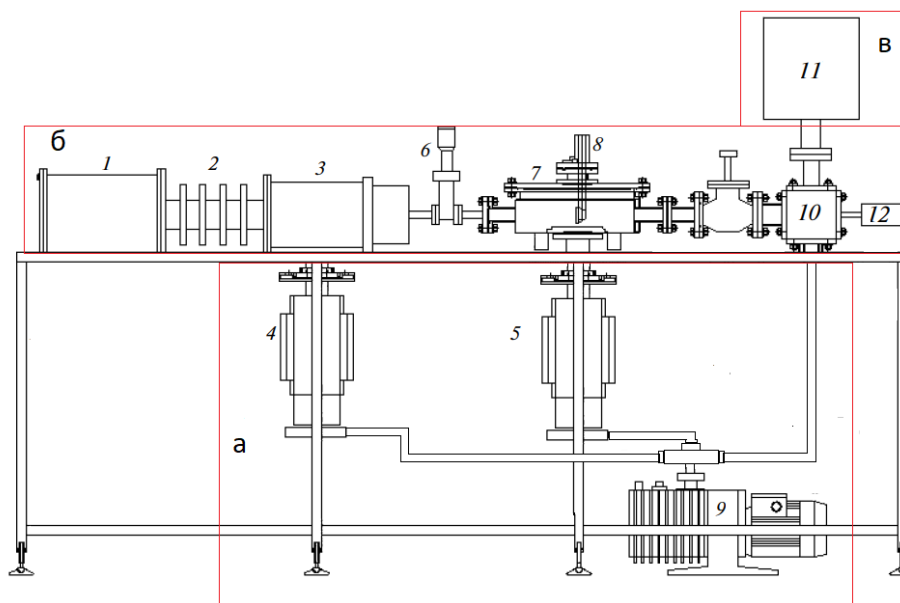


Рисунок 10 - Схема установки для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения. 1 – блок питания электронной пушки, 2 – изолятор электронной пушки, 3 – вакуумная камера для электронной пушки, 4 – турбомолекулярный насос TMP-300M, 5 – гибридный турбомолекулярный насос ATH 300 FPM, 6 – затвор, 7 – камера, 8 – ячейка для исследования радиационно-стимулированного газовыделения, 9 – вспомогательный насос Oil-free scroll vacuum pump ISP-500C, 10 – камера, 11 – масс-спектрометр, 12 – ячейка для исследования термостимулированного газовыделения [54].

Измерительный блок установки показан на рис 11. Образец для исследования термостимулированного выхода водорода находится в ячейке 14, образец нагревается с помощью нагревателя 12, состоящего из кварцевой трубки, намотанной спиралью из нихрома, закрытая теплоизолятором. Температура образца измеряется хромель-алюмелевой термопарой 22, находящей между нагревателем 12 и кварцевой ячейкой. Диапазон измерения термопары 22 составляет  $20 \div 1000$  °С.

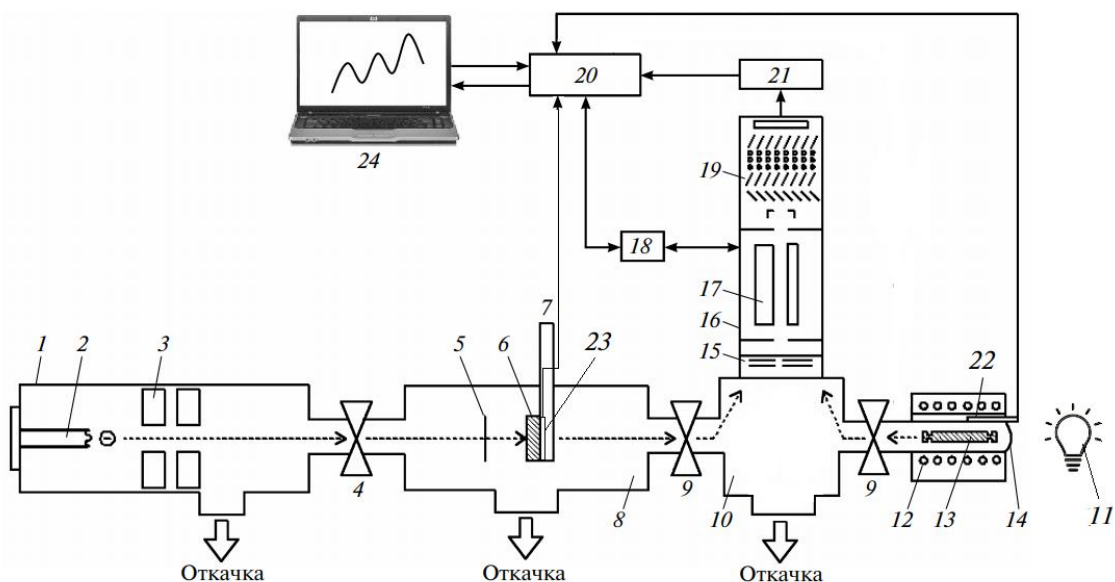


Рисунок 11 - Функциональная схема измерительного блока установки для исследования ТСГВ и РСГВ. 1 – электронная пушка, 2 – термокатод, 3 – система фокусировки электронного пучка, 4 - затвор, 5 - поворачивающийся вольфрамовый флажок для измерения тока пучка электронов и генерации рентгеновского излучения, 6 - образец для исследования радиационно-стимулированного газовыделения и джоулева нагрева, 7 - нагреватель, 8 - камера, 9 - затвор, 10 - камера, 11 - лампа для исследования ультрафиолетового влияния, 12 - нагреватель, 13 - образец для исследования термостимулированного газовыделения, 14 – измерительная ячейка, 15 - ионизатор масс-спектрометра, 16 - масс-спектрометр, 17 - масс-анализатор, 18 - блок питания масс-спектрометра, 19 - вторичный электронный умножитель, 20 - система программируемого управления масс-спектрометра, 21 - электронный усилитель, 22, 23 - термопара, 24 – компьютер [54].

Образец для исследования радиационно-стимулированного газовыделения находится в камере 7 (на рис 10). Параметры электронной пушки: энергия электронов 10-120 кэВ, ток пучка 1,0-150 мкА.

Высоковольтная часть пушки с блоком питания расположены в общем кожухе, заполненном маслом. Масло предварительно обезгажено вакуумной откачкой. Для измерения тока электронов в вакуумной камере непосредственно перед облучаемым образцом помещают вольфрамовую фольгу, которую можно

поворачивать на  $90^\circ$ , открывая или закрывая образец от облучения электронами без нарушения вакуума. Управление электронным пучком осуществляется с пульта дистанционного управления, связанного с установкой гибким кабелем, позволяющим выносить пульт в соседнее помещение на расстояние до 20 м. Камера 7 (см. рис. 10), в которой размещают облучаемый образец, изготовлена из титана и имеет двойные стенки для водяного или азотного охлаждения образца в процессе эксперимента, необходимого для поддержания заданной температуры.

Направления движения электронного пучка и выделяющихся из образца газов показаны на рис 11 штриховыми линиями.

В измерительном блоке применяется квадрупольный масс-спектрометр МХ-7304, который обеспечивает контроль состава и изменения концентрации газов в рабочей камере. Масс-спектрометр МХ-7304 обладает минимальным температурным дрейфом и минимальным временем выхода на режим. Позволяет осуществлять высокоскоростное сканирование в диапазоне 1-200 а.е.м. и определение изменений парциальных концентраций газа.

В измерительной камере на отдельных фланцах могут размещаться охлаждаемый да азотных температур держатель образца и ячейка для изучения проницаемости водорода через металлические мембраны.

Установка оснащена системой автоматизации, управляется компьютерной программой Project, позволяет производить линейный нагрев образцов от 20 до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью от 0,1 до  $5^\circ\text{C}/\text{с}$  внешней коаксиальной печью.

### **2.3 Экспериментальные результаты**

Чтобы исследовать характеристики газовой выделения водорода из металлов, проведены экспериментальное исследование десорбции водорода из металлов при термическом и радиационном нагреве.

В качестве модельных образцов были выбраны переходные металлы Ti, Zr, Ni, Pd и Pt вырезанные в виде плоскопараллельных пластинок различной толщины ( $0,05 \div 1,0$  мм).

Выбор материалов определялся их актуальностью в задачах ядерной,

термоядерной и водородной энергетики, существенно различными гидридо-образующими свойствами между металлами четвертой и десятой групп периодической таблицы Менделеева. Форма образцов обеспечивала простоту аналитического и численного моделирования адсорбционных и диффузионных процессов взаимодействия водорода с металлами.

Перед насыщением водородом поверхности образцов были механически отшлифованы для удаления оксидной пленки.

Насыщение образцов водородом методом Сивертса (из газовой атмосферы при повышенных температуре и давлении) осуществлялось на установке PCI «Gas Reaction Controller».

Электролитическое наводороживание позволяет добиться концентрации ионов водорода на катоде, эквивалентной давлению в сотни атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при атмосферном давлении. Электролитическое насыщение проводилось в 0,1-1,0 М растворе  $H_2SO_4$  в течение 0,5-72 часов при плотности тока 0,02 - 0,2 А/см<sup>2</sup> и нормальных условиях.

### 2.3.1 Экспериментальные результаты термостимулированного газовыделения водорода

Для исследования термостимулированного газовыделения водорода были выбраны гидридо-образующие металлы Ti, Zr и металлы, накапливающие водород преимущественно в форме твердых растворов Ni, Pd, Pt различной толщины, насыщенные водородом электрохимическим методом и методом Сивертса. Результаты ТСГВ для Ti, Ni, Zr, Pd, Pt показаны на рис 12-17.

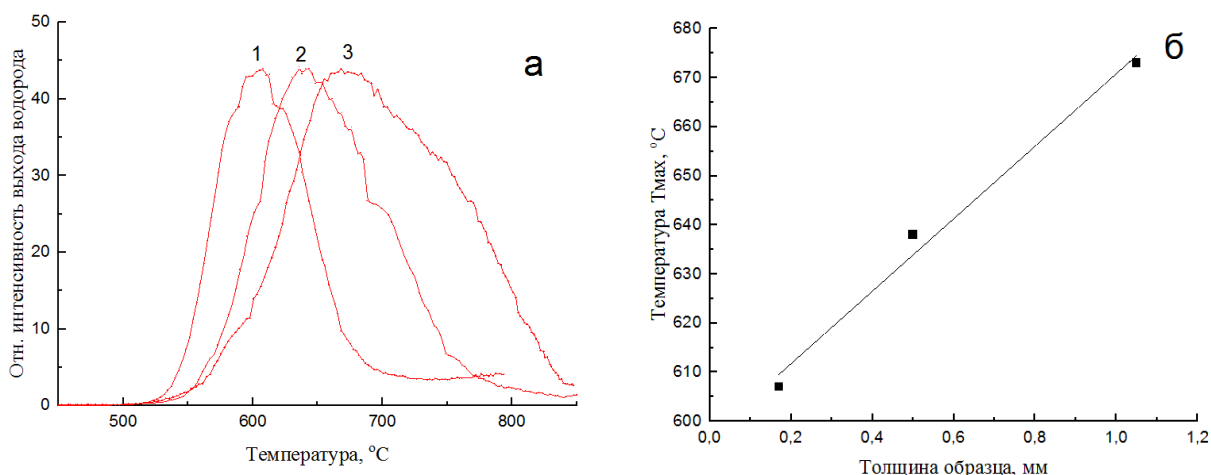


Рисунок 12 а - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из пластинок титана различной толщины при термическом линейном нагреве со скоростью 1 град/с: 1 -  $d=0,17$  мм,  $T_{max}=607$  °C; 2 -  $d=0,50$  мм,  $T_{max}=638$  °C; 3 -  $d=1,05$  мм,  $T_{max}=673$  °C. Условия насыщения:  $H_2SO_4(1M)$ ;  $t=6h$ ;  $I=200$  мА/см<sup>2</sup>. б - Зависимость температуры  $T_{max}$  - достижения максимума термостимулированного газовыделения водорода от толщины образца титана.

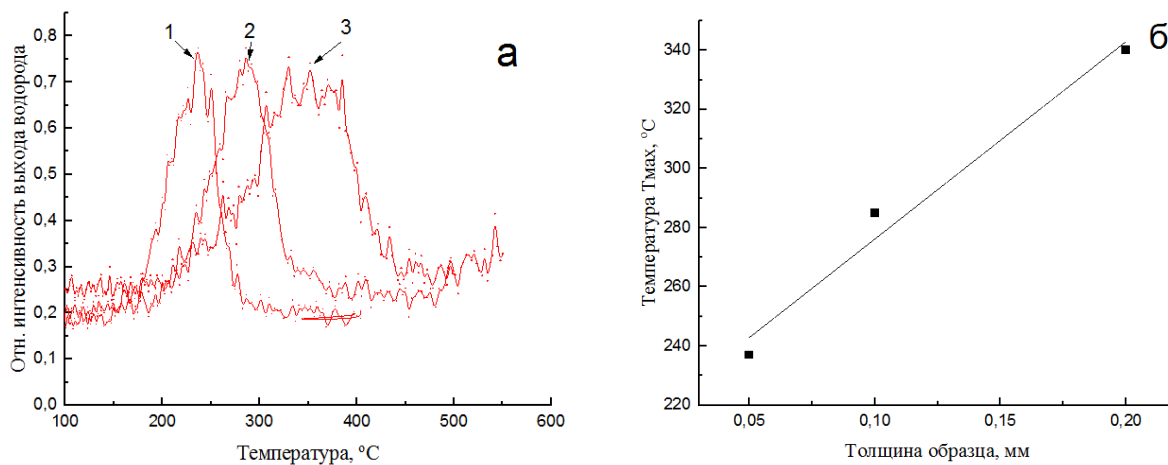


Рисунок 13а - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из никеля различной толщины при термическом линейном нагреве со скоростью 1 град/с: 1 -  $d=0,05$  мм,  $T_{max}=237$  °C; 2 -  $d=0,10$  мм,  $T_{max}=285$  °C; 1 -  $d=0,20$  мм,  $T_{max}=340$  °C. Условия насыщения:  $H_2SO_4(1M)$ ;  $t=20h$ ;  $I=120$  мА/см<sup>2</sup>. б - Зависимость температуры  $T_{max}$  - достижения максимума термостимулированного газовыделения от толщины образца никеля.

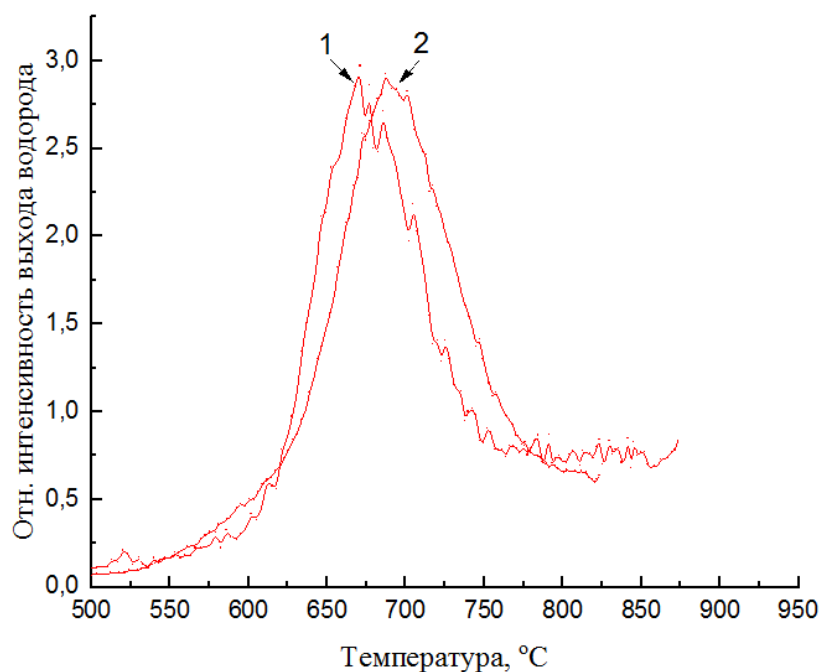


Рисунок 14 - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из циркония различной толщины при термическом линейном нагреве со скоростью 1 град/с. 1 - 0,05 мм,  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (1M),  $j=160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $t=1 \text{ ч}$ ; 2 – 0,27 мм,  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (1M),  $j=100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $t=24 \text{ ч}$ .

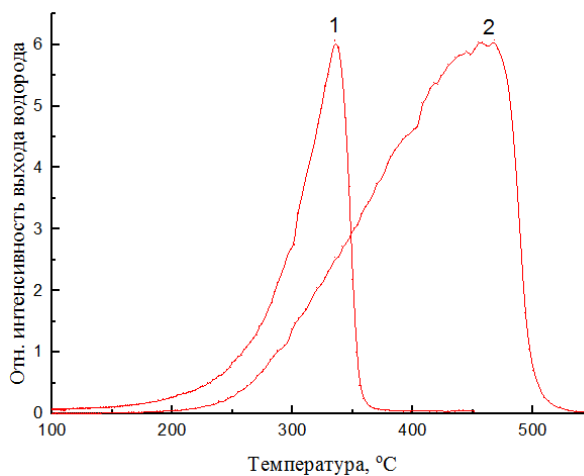


Рисунок 15 - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из палладия различной толщины при термическом линейном нагреве со скоростью 1 град/с. 1 – 0,05 мм,  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M),  $t = 30 \text{ мин}$ ,  $j = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 2 – 0,2 мм,  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1M),  $t = 20 \text{ ч}$ ,  $j = 19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

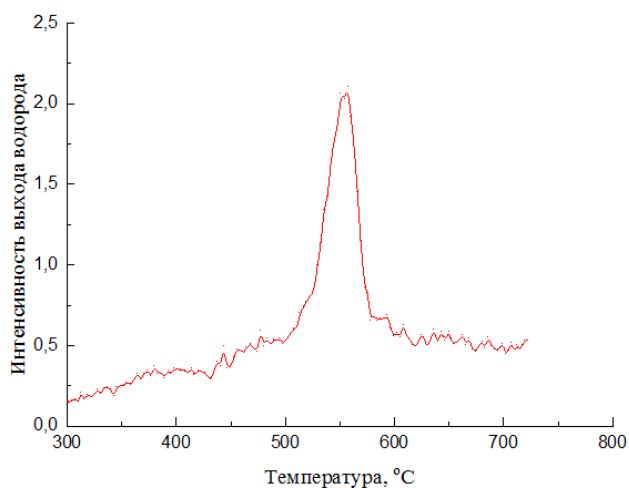


Рисунок 16 - Температурная зависимость интенсивности газовыделения водорода из платины толщиной 0,2 мм при термическом линейном нагреве со скоростью 1 град/с. Катодное насыщение в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M),  $t = 72 \text{ h}$ ,  $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

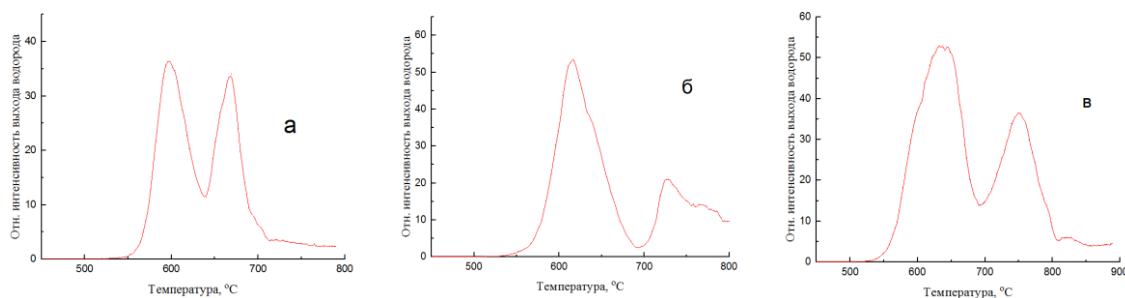


Рисунок 17 - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из пластинок титана различной толщины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с: а – 0,2 мм, б – 0,51 мм, в – 0,93 мм. Насыщение водородом методом Сиверца:  $P=2\text{атм}$ ;  $t=20\text{мин}$ ;  $T=600^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2 Экспериментальные результаты радиационно-стимулированного газовыделения водорода

Чтобы проверить характеристики радиационно-стимулированного газовыделения водорода из металлов, сначала был спланирован эксперимент: после насыщения водородом образец разрезаем на две одинаковые части, и измеряем интенсивность десорбции водорода из этих образцов при термической и радиационной стимуляции, соответственно. Для исследований был подготовлен образец титана размерами  $10 \times 20 \times 0,2$  мм. Поверхность титана

механически шлифовалась для удаления поверхностной окисной пленки. Затем пластинка титана электрохимически насыщалась водородом при плотности тока  $120 \text{ mA/cm}^2$  в течение 20 часов в одно-молярном растворе серной кислоты. Насыщенный водородом образец разрезался на две равные части для проведения экспериментов по термо- и радиационно- стимулированной десорбции.

В эксперименте по термостимулированному газовыделению использовался линейный нагрев со скоростью  $1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ . Для радиационно-стимулированного газовыделения водорода из титана применялся электронный пучок с энергией 40 кэВ и плотностью тока пучка  $60 \text{ mA/cm}^2$ .

Полученные экспериментальные результаты показаны на рис 18.

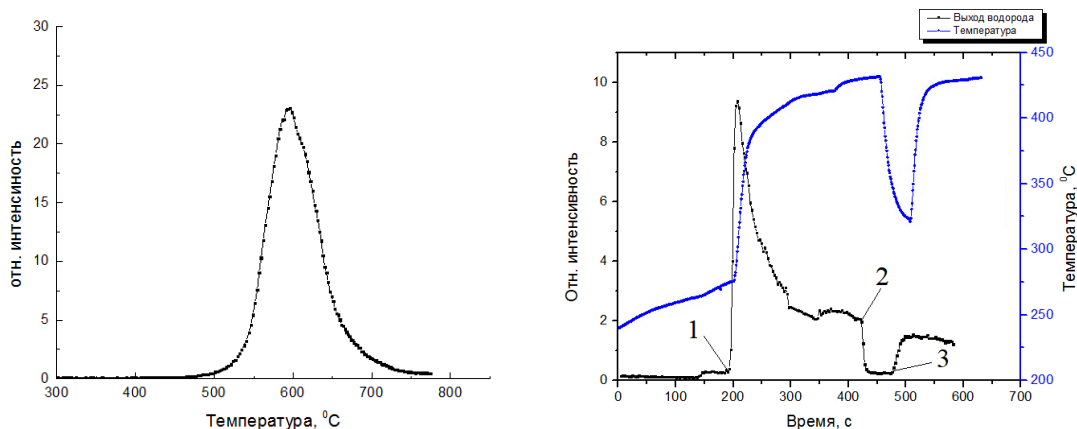


Рисунок 18 - Зависимости интенсивности газовыделения водорода от температуры из пластинок титана при термической (левый) и радиационной (правый) стимуляции.

При равновесном термическом нагреве температура максимальной интенсивности газовыделения водорода приходится на  $593 \text{ }^\circ\text{C}$ , а при разогреве образца титана электронным пучком максимальная интенсивность выхода водорода из титана достигается при  $364 \text{ }^\circ\text{C}$ , когда равновесное термостимулированное газовыделение практически отсутствует. Разница положений температуры пиков при термическом и радиационном нагреве составляет  $593-364=229^\circ\text{C}$ . Кроме этого, из рисунка 18, видно, что в моменты времени 1 и 3 - включения и 2 - выключения тока пучка электронной пушки, происходит резкое ускорение (1,3) и замедление десорбции водорода.

На рис 19-22 показано сравнение экспериментальных результатов



температурных зависимостей интенсивности газовыделения водорода из Ti, Zr, Pd и Ni при равновесном термическом и неравновесном радиационном разогреве образцов. Отметим, что увеличение скорости нагрева в равновесных условиях смещает положение максимума в высокотемпературную область.

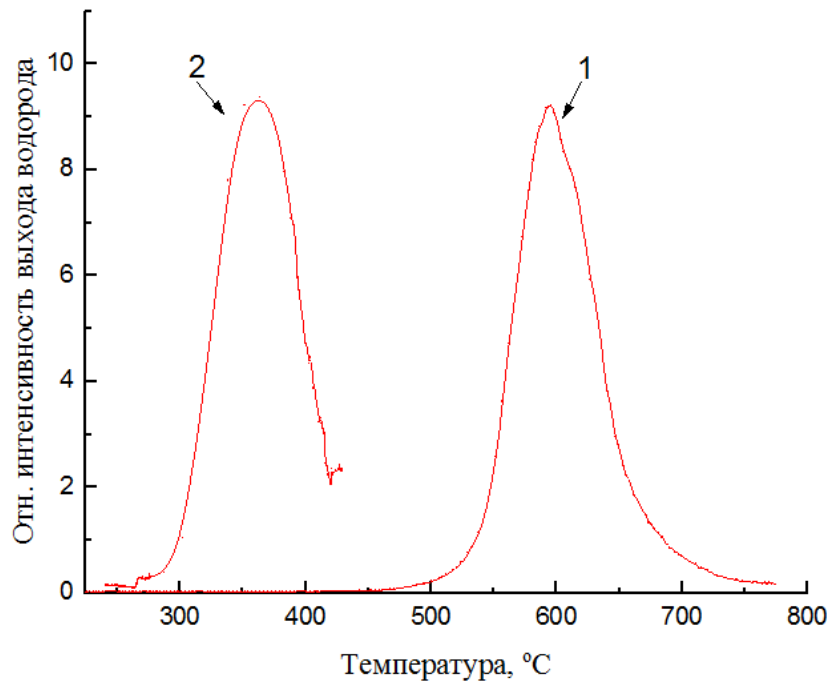


Рисунок 19 - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из титана толщиной 0,2 мм при термическом нагреве (1) со скоростью 1 °C/с и радиационном нагреве (2) со скоростью 10 °C/с. Титан насыщен водородом электрохимическим методом в условиях: H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M), t=20 час, j= 120 мА/см<sup>2</sup>.

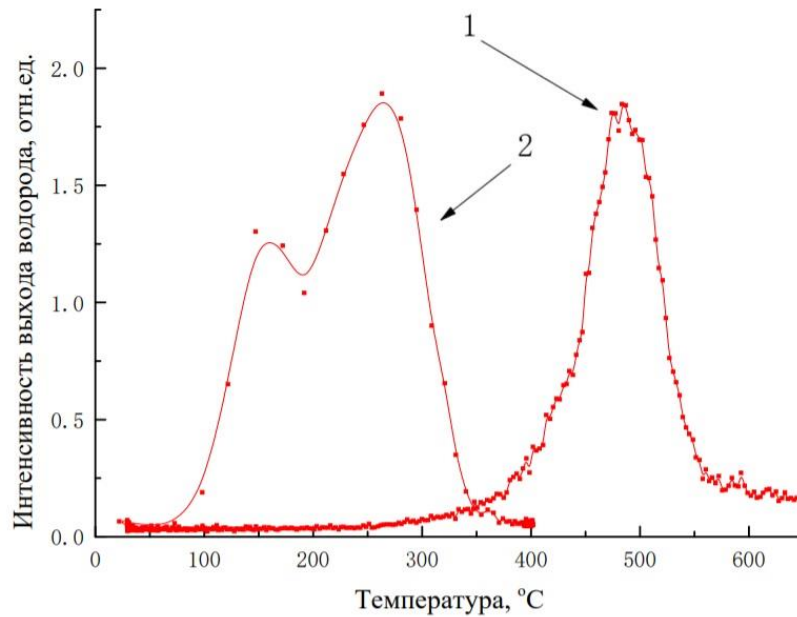


Рисунок 20 - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из никеля толщиной 0,3 мм при термическом нагреве (1) со скоростью 1 °C/с и радиационном нагреве (2) со скоростью 10 °C/с. Никель насыщен водородом электрохимическим методом в условиях:  $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M),  $t=20$  час,  $j= 30 \text{ mA/cm}^2$ .

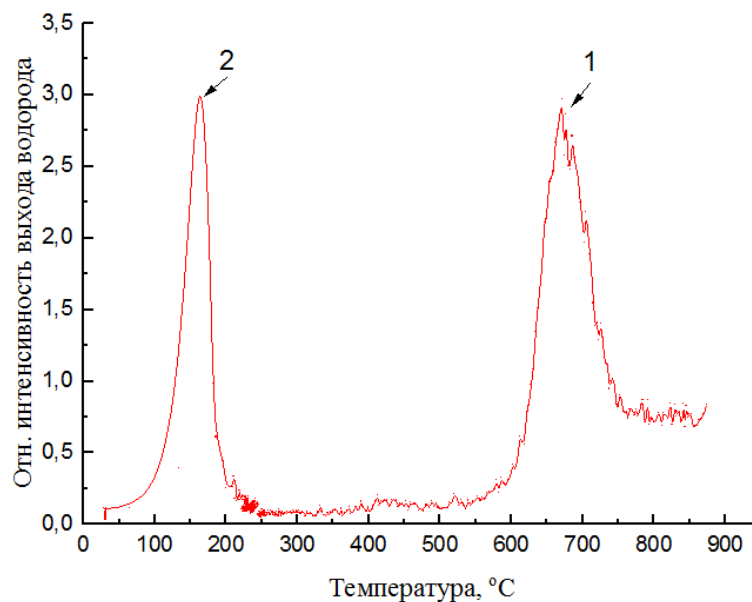


Рисунок 21 - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из циркония толщиной 0,05 мм при термическом нагреве (1) со скоростью 1 °C/с и радиационном нагреве (2) со скоростью 10 °C/с. Цирконий насыщен водородом электрохимическим методом в условиях:  $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M),  $t=1$  час,  $j= 200 \text{ mA/cm}^2$ .

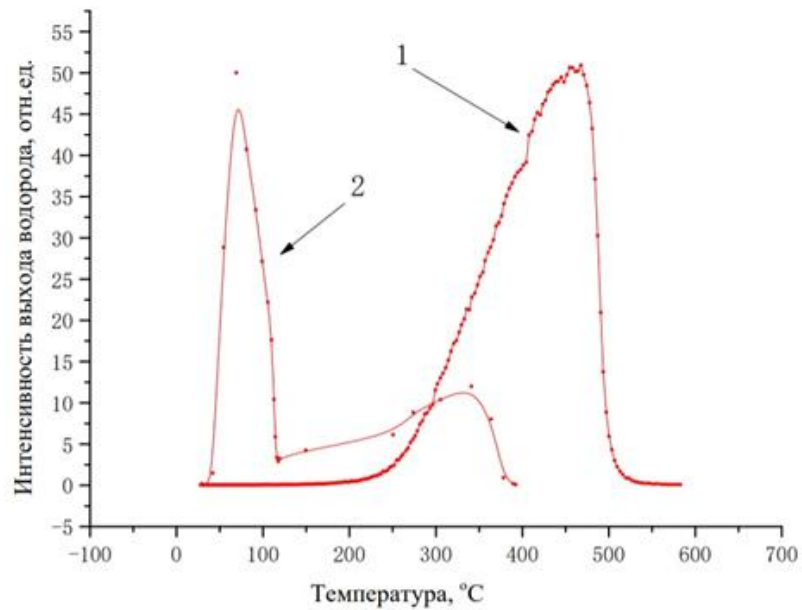


Рисунок 22 - Температурные зависимости интенсивности газовыделения водорода из палладия толщиной 0,2 мм при термическом нагреве (1) со скоростью 1 °C/с и радиационном нагреве (2) со скоростью 15 °C/с. Палладий насыщен водородом электрохимическим методом в условиях:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M),  $t=20$  час,  $j=90$  мА/см<sup>2</sup>.

### Глава 3. Моделирование выхода водорода из металлов

#### 3.1 Модель для описания термостимулированного газовыделения водорода

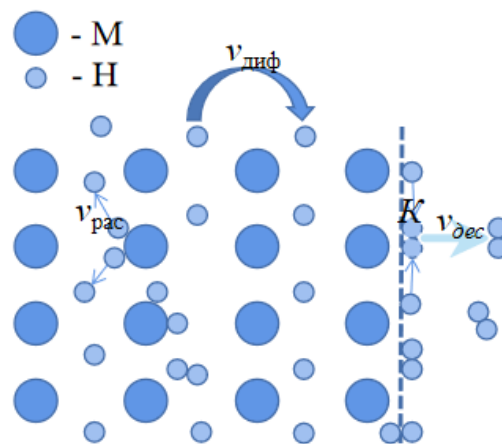


Рисунок 23 - Схема газовыделения водорода из металлов

Как показан на рис 23, считается в металлах водород может существовать следующим образом: твердый раствор, гидрид (для гидридо-образующих металлов) и молекул водорода. Чтобы выделиться из металлов, водороду

необходимо проходить несколько стадий. В объёме происходит диффузия и распад гидрида (если бывает гидрида), и в поверхность происходит рекомбинация водорода и десорбция молекула водорода.

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

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

$$D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)}\right) \quad (5)$$

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

Граничные условия определяются диффузионными потоками атомов водорода с левой и правой стороны металлической пластины  $d$  [55]:

$$\mp D(t) \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\mp \frac{d}{2}} = j_H \left(\mp \frac{d}{2}, t\right) = -[v_D n \left(\mp \frac{d}{2}, t\right) [\sigma_1 N + \sigma_2 N_1] - \frac{N_1}{\tau}] \quad (6)$$

Здесь

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

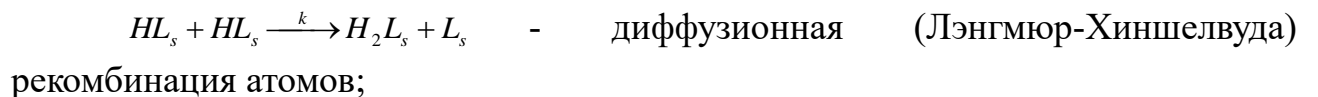
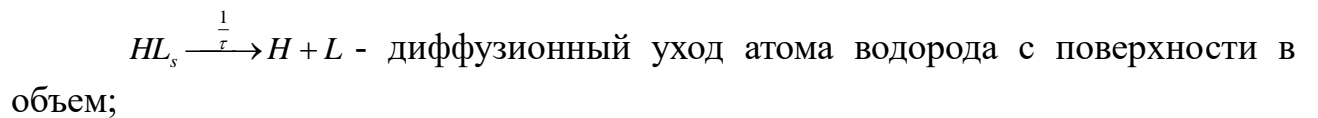
Где  $l_D$  - расстояние диффузионного скачка ( $\sim 1 \text{ \AA}$ );  $\frac{1}{\tau_0} = v_{\text{диф}} \sim 10^{13} \text{ c}^{-1}$  - частотный фактор диффузии с учетом энтропии активации, т.е. число попыток в единицу времени частицы совершить перескок с учетом перестройки активированного комплекса,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

Для случая диффузионного выхода атомов водорода из предварительно насыщенной водородом пластины в вакуум главный вклад в плотность потока

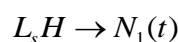
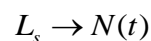
атомов выходящих из пластины  $j_H(\mp \frac{d}{2}, t)$  определяется захватом диффундирующих атомов водорода поверхностью  $v_D n(\frac{d}{2}, t) \sigma_1 N$ . Начальное распределение водорода в пластине  $n(x, t=0) = n_0(x)$ . Поток водорода из сторон пластины задается законом Фика:

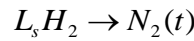
$$J_H = -D(t) \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}} + D(t) \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\frac{d}{2}} \quad (7)$$

Выход водорода на поверхность не обязательно сопровождается его десорбцией. Масс-спектрометрические измерения показывают, что водород десорбируется в молекулярной форме, в то время как в объеме металла водород преимущественно находится в атомарной форме или даже отдает своей электрон решетке. Десорбироваться с поверхности в атомарной форме водороду энергетически очень невыгодно. Существенный энергетический выигрыш достигается после рекомбинации атомов водорода на поверхности в молекулу. Минимальный кинетический механизм, описывающий диффузионный выход атомов водорода на поверхность, ударную или диффузионную рекомбинацию атомов и десорбцию молекул включает следующие стадии [55, 56]:



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





Запишем систему кинетических уравнений, описывающую процессы диффузионного выхода и рекомбинации атомов на поверхности, процессы десорбции атомов и молекул с поверхности в вакуум [55, 56]:

$$\frac{dN_1}{dt} = v_1 N(t) - v_2 N_1(t) - 2k N_1^2(t) - v_{-1} N_1(t) - \frac{N_1(t)}{\tau} \quad (8)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = v_2 N_1(t) + k N_1^2(t) - v_{-3} N_2(t) \quad (9)$$

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

$$v_{-1,-3} = v_{-10,-30} \exp(-\frac{E_{-1,-3}}{kT}) \quad (11)$$

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

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

$$N(t) + N_1(t) + N_2(t) = N_0 \quad (12)$$

Возможным проявлением процессов на поверхности может служить десорбция молекул водорода, накопившихся на поверхности в процессе насыщения материала водородом или диффузионного выхода водорода из объема металла при низких температурах, недостаточных для быстрой десорбции молекул. В этом случае в условиях начавшегося линейного нагрева изменение концентрации молекул на поверхности будет описываться кинетическим уравнением первого порядка [55, 56]:

$$\frac{dN_2}{dt} = -v_{-3}(t) N_2(t) = -v_{-30} N_2(t) \exp(-\frac{E_{-3}}{k(T_0 + \beta t)}) \quad (13)$$

Решение уравнения:

$$N_2(t) = N_{20} \exp(-v_{-30} \int_0^t d\tau \exp(-\frac{E_{-3}}{k(T_0 + \beta \tau)})) \quad (14)$$

Плотность потока десорбирующихся молекул:

$$J_H = -v_{-3} N_2(t) \quad (15)$$

Температура и время, соответствующие максимуму термо-десорбции в условиях линейного нагрева, определяются из условия  $\frac{\partial J_H}{\partial t} = 0$  [55, 56]:

$$x^2 \exp x = \frac{E_{-3}^2}{k^2 T_{\max}^2} \exp\left(\frac{E_{-3}}{k T_{\max}}\right) = \frac{\nu_{-30} E_{-3}}{\beta k}, \quad (16)$$

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

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

$$x \exp x = \frac{E_{-3}}{k T_{\max}} \exp\left(\frac{E_{-3}}{k T_{\max}}\right) = \frac{\nu_{-30} T_{\max}}{\beta} \quad (17)$$

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

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

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

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

десорбирующихся молекул водорода равна:

$$J_H = v_{-3}N_2(t) = v_2N_1(t) + kN_1^2(t). \quad (18)$$

Квазиравновесная концентрация атомов в адсорбционном слое определяется формулой [54]:

$$N_1(t) = \frac{2v_1v_{-3}N_0}{v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3} + (v_{-1} + \frac{1}{\tau})v_{-3} + \sqrt{(v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3} + (v_{-1} + \frac{1}{\tau})v_{-3})^2 + 4N_0kv_1v_{-3}(v_1 + 2v_{-3})}} \quad (19)$$

Если преобладает диффузионный Лэнгмюра-Хиншелвуда механизм рекомбинации атомов на поверхности:

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

$$N_1(t) = \sqrt{\frac{v_1N_0}{2k}} \quad (20)$$

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

Если основным является ударный Ридила-Или процесс рекомбинации атомов:

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

$$N_1(t) = \frac{v_1N_0}{(v_1 + v_2)} \quad (21)$$

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

В общих случаях уравнение для определения энергии активации диффузии по температуре максимума термо-газовыделения примет вид [56]:

$$x \exp x = \frac{E_a}{kT_{\max}} \exp(\frac{E_a}{kT_{\max}}) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{\beta d^2 (1 + \frac{E_1}{E_a})} = \pi^2 (\frac{l_D}{d})^2 \frac{v_{\text{diff}} T_{\max}}{\beta (1 + \frac{E_1}{E_a})} \quad (22)$$

Получаемые значения  $E_a$  будут примерно на 6% меньше при  $E_a \approx E_1$ , чем без учета захвата атома поверхностью. С учетом процессов образования и десорбции образовавшихся молекул, плотность потока молекул с поверхности [56]:

$$J_{H_2} = v_{-3}N_2(t) = v_2N_1(t) = \frac{v_1v_2v_{-3}N_0}{v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3}}. \quad (23)$$



Положение максимума термогазовыделения в общем случае определяется вкладом всех процессов, но основной является стадия в комбинации с подготовительными процессами [55, 56]:

$$\frac{\frac{E_1}{v_1} + \frac{E_2}{v_2} + \frac{E_{-3}}{v_{-3}}}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}} + E_a = \frac{\pi^2 k T_{\max}^2}{d^2 \beta} D_0 \exp\left(\frac{E_a}{k T_{\max}}\right) \quad (24)$$

Выход водорода на поверхность не обязательно должен сопровождаться его десорбцией. Масс-спектрометрические измерения показывают, что водород десорбируется в молекулярной форме, в то время как в объеме металла водород преимущественно находится в атомарной форме или даже отдает свой электрон решетке. Десорбироваться с поверхности в атомарной форме водороду энергетически очень невыгодно. Существенный энергетический выигрыш достигается после рекомбинации атомов на поверхности в молекулу.

Для полученной модели проведем численное моделирование выхода водорода из металлов при термическом нагреве. В процессе моделирования использован метод конечных разностей, который является численным методом решения дифференциальных уравнений, основанный на замене производных разностными схемами. При проведении моделирования использована неявная равномерная сетка [57-65].

Полный процесс решения уравнения диффузии методом конечных разностей приведен ниже:

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

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

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

Учтем левое граничное условие:

$$\begin{aligned} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}} &= \nu_D n(-\frac{d}{2}, t) (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{\tau} \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}} &= \frac{\nu_D}{D} n(-\frac{d}{2}, t) (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{\tau D} \quad (D = \frac{l_D^2}{\tau}, \nu_D = \frac{l_D}{\tau}) \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}} &= \frac{1}{l_D} n(-\frac{d}{2}, t) (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{l_D^2} \\ n_2^{n+1} &= n_1^n + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} \\ n_2^{n+1} &= n_1^n + h \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} + \frac{h^2}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} &= \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} \\ \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=-\frac{d}{2}}^{n+1} &= \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2D} \frac{n_1^{n+1} - n_1^n}{\tau} = \frac{1}{l_D} n_1^{n+1} (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{l_D^2} \\ \frac{n_2^{n+1} - n_1^{n+1}}{h} - \frac{h}{2\tau D} n_1^{n+1} + \frac{h}{2\tau D} n_1^n &= \frac{1}{l_D} n_1^{n+1} (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{l_D^2} \\ \frac{1}{h} n_2^{n+1} + \frac{h}{2\tau D} n_1^n &= \left( \frac{1}{h} + \frac{h}{2\tau D} \right) n_1^{n+1} + \frac{1}{l_D} n_1^{n+1} (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1) - \frac{N_1}{l_D^2} \\ n_1^{n+1} &= \frac{2\tau D l_D}{2\tau D l_D + h^2 l_D + 2\tau D h (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)} n_2^{n+1} \\ &+ \frac{h^2 l_D}{2\tau D l_D + h^2 l_D + 2\tau D h (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)} n_1^n \\ &+ \frac{2\tau D h N_1}{l_D (2\tau D l_D + h^2 l_D + 2\tau D h (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1))} \\ \alpha_1 &= \frac{2\tau D l_D}{2\tau D l_D + h^2 l_D + 2\tau D h (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)} \\ \beta_1 &= \frac{h^2 l_D}{2\tau D l_D + h^2 l_D + 2\tau D h (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1)} n_1^n \\ &+ \frac{2\tau D h N_1}{l_D (2\tau D l_D + h^2 l_D + 2\tau D h (\sigma_1 N + \sigma_2 N_1))} \end{aligned}$$

Учтем правое граничное условие:

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

На основе экспериментальных результатов изучения десорбции водорода из титана различной толщиной с учетом лимитирующих стадий объемных диффузионных и рекомбинационно-десорбционных процессов на поверхности, моделируем процессы и рассчитываем интенсивность газовой выделения водорода из металлов.

Из полученных экспериментальных результатов мы видим, что с увеличением толщины образцы увеличивается ширина и наблюдается высокотемпературное смещение положения термо-десорбционных пиков. Эти особенности обусловлены проявлением диффузионных процессов в термостимулированном газовойделении. Поэтому влияние диффузии следует учитывать при построении моделей, их аналитическом и численном исследованиях.

Расчет интенсивности выхода водорода из титана с учетом только диффузии при использовании нулевого граничного условия  $c\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) = 0$ :

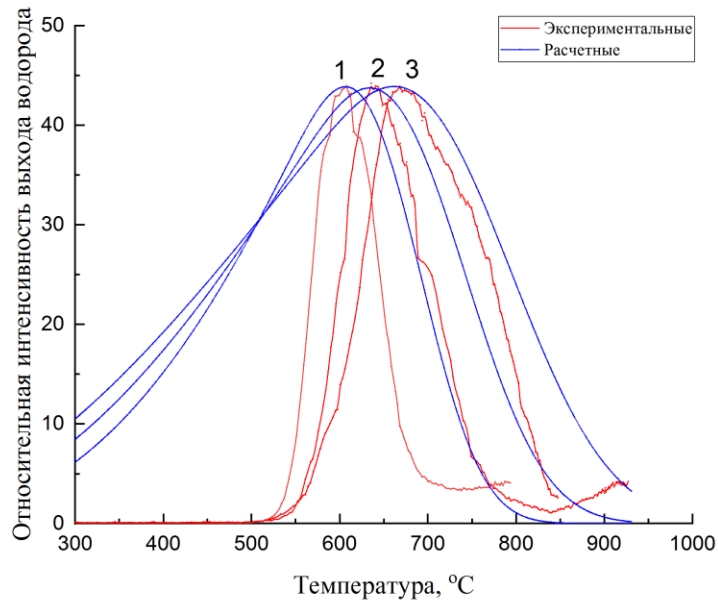


Рисунок 24 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из пластинок титана различной толщины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с, только с учетом диффузионных процессов. Параметры в табл.1.

Таблица 1. Параметры для моделирования газовыделения водорода из пластинок титана различной толщиной с учетом диффузии

Толщина образца, мм	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{ эВ}$
0,17	3,1	0,70
0,5	3,4	0,58
1,05	3,6	0,50

Расчет интенсивности выхода водорода из титана с учетом диффузии и десорбции при использовании граничного условия

$$\mp D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = v_{-30} \exp\left(-\frac{E_{\text{дес}}}{kT}\right) n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right):$$

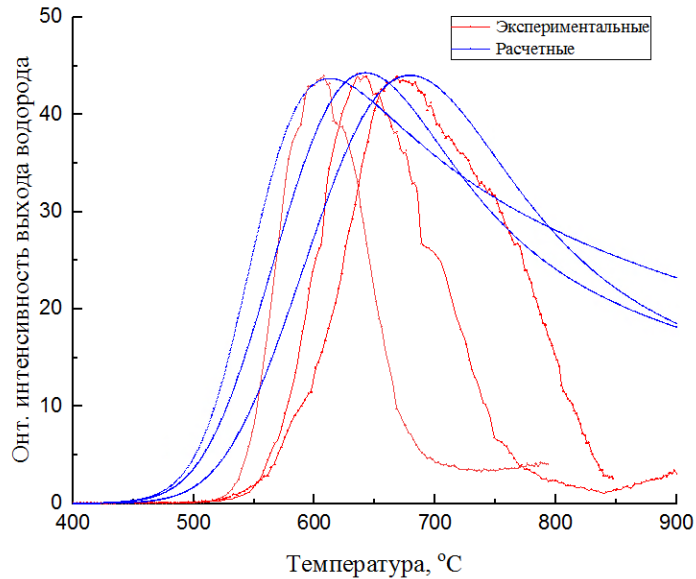


Рисунок 25 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из пластинок титана различной толщины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с, с учетом диффузионных и десорбционных процессов. Параметры приведены в таблице.2.

Таблица 2. Параметры для моделирования газовыделения водорода из титана различной толщины с учетом диффузии и десорбции

Толщина образца, мм	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{ эВ}$	$E_{дес}, \text{ эВ}$	$\nu_{-30}, \text{ с}^{-1}$
0,17	10	0,55	2,86	$8 \cdot 10^{-9}$
0,5	10	0,55	2,80	$8 \cdot 10^{-9}$
1,05	10	0,55	2,70	$8 \cdot 10^{-9}$

Расчет интенсивности выхода водорода из титана с учетом диффузии, рекомбинации и десорбции при использовании граничного условия

$$\mp D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) n^{\frac{4}{3}}(0, t):$$

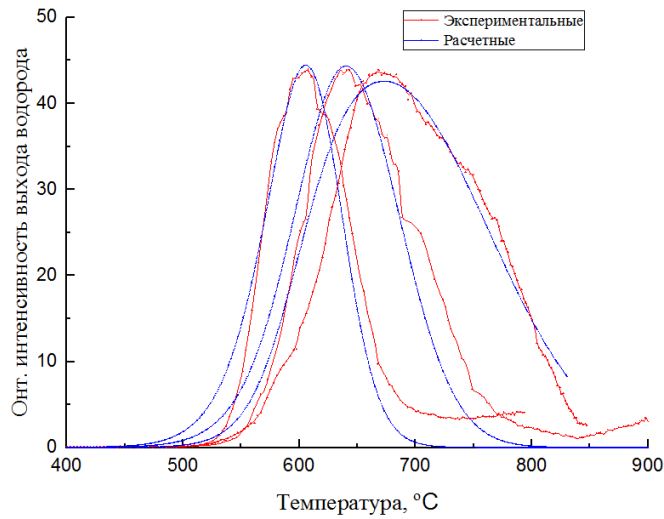


Рисунок 26 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из пластинок титана различной толщины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с, с учетом диффузионных, рекомбинационных и десорбционных процессов. Параметры в табл.3.

Таблица 3,4. Параметры для моделирования газовыделения водорода из титана различной толщиной с учетом диффузии, рекомбинации и десорбции.

Толщина образца, мм	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{ эВ}$	$E_k, \text{ эВ}$	$K_0, \text{ см}^2/\text{с}$
0,17	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$
0,5	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$
1,05	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$

Используем численный метод моделирования интенсивности выхода водорода из титана, циркония, никеля, палладия, платины для выявления стадий, лимитирующих выход водорода. Полученные результаты показаны на рис 27-30. Используемые параметры и граничные условия приведены на таблицах 3,4,5.

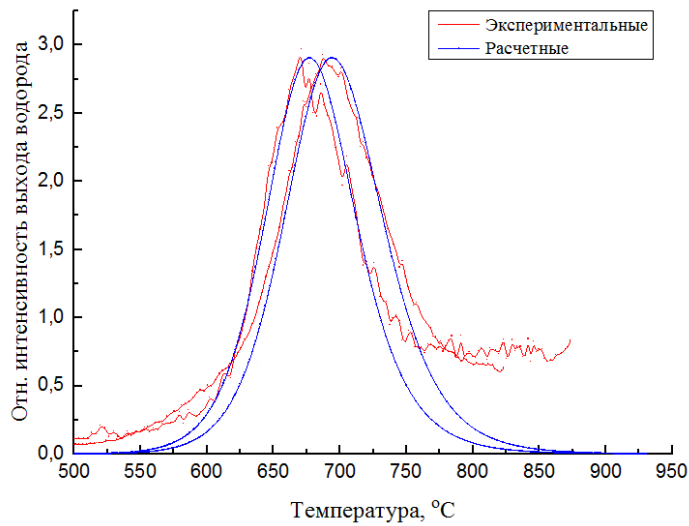


Рисунок 27 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из пластинок циркония различной толщины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с, с учетом диффузионных, рекомбинационных и десорбционных процессов. Параметры в табл.4.

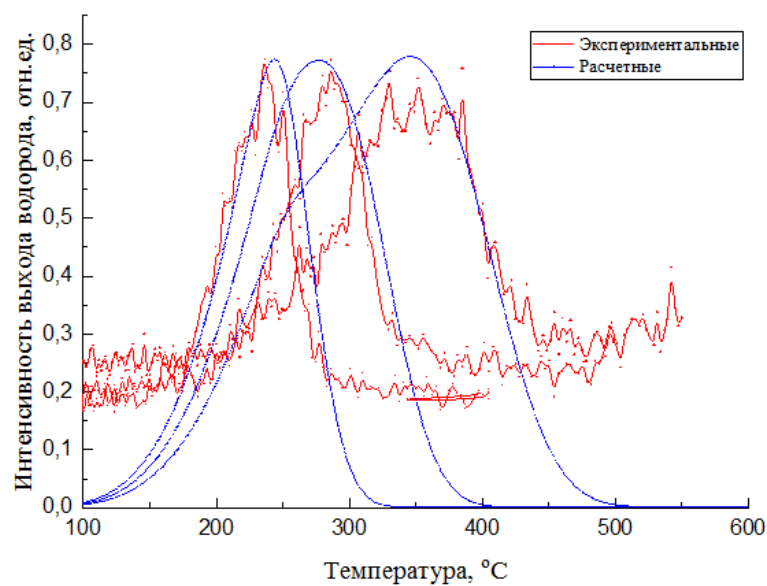


Рисунок 28 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из пластинок никеля различной толщины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с, с учетом диффузионных, рекомбинационных и десорбционных процессов. Параметры в табл.5.

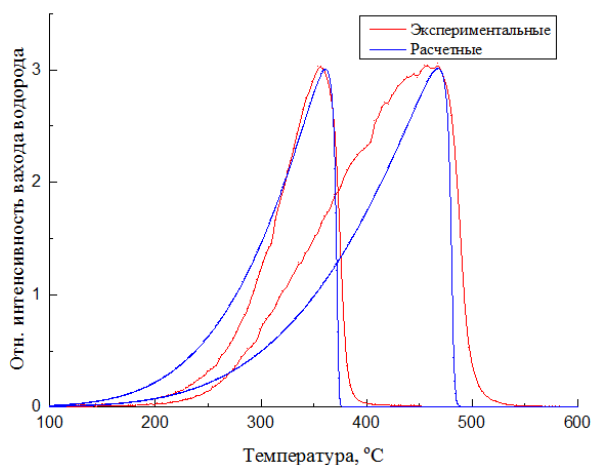


Рисунок 29 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из пластинок палладия различной толщины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с, с учетом диффузионных, рекомбинационных и десорбционных процессов. Параметры в табл.5.

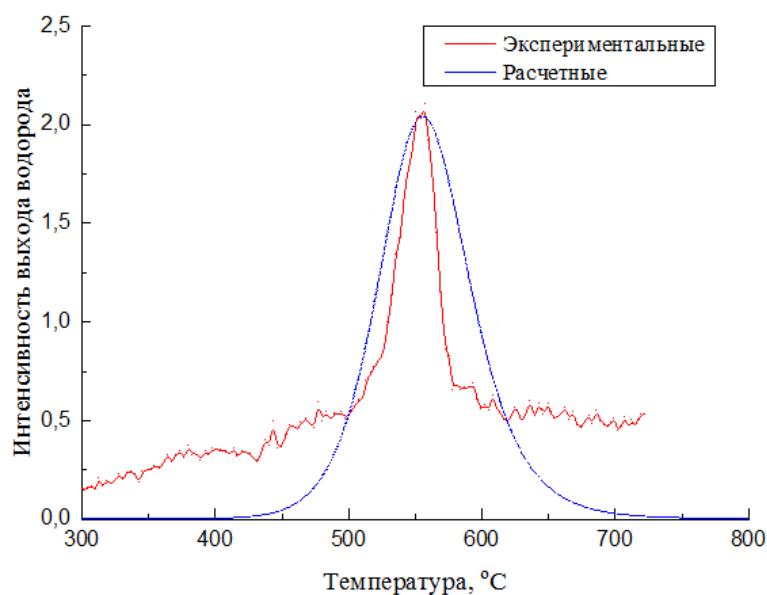


Рисунок 30 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из платины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с, с учетом диффузионных, рекомбинационных и десорбционных процессов. Параметры в табл.4.

Таблица. 4 Параметры для моделирования выхода водорода из Ti, Zr, Pt в условиях термического нагрева.

Образец	Ti	Zr	Pt
---------	----	----	----



Граничное условие	$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) n^{\frac{4}{3}}(0, t)$		
$E_{\text{диф}}$ , эВ	0,55	0,43	0,25
$D_0$ , $10^{-3}$ см <sup>2</sup> /с	10	3,7	6
$K_0$ , см <sup>2</sup> /с	$8 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$
$E_K$ , эВ	3	3,3	2,51

Таблица. 5 Параметры для моделирования выхода водорода из Ni, Pd в условиях термического нагрева.

Образец	Ni	Pd
Граничное условие	$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = -v_{\text{диф}} n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N$	
$E_{\text{диф}}$ , эВ	0,5	0,23
$D_0$ , $10^{-3}$ см <sup>2</sup> /с	7,2	1,7
$E_K$ , эВ	0,32	0,47
$K_0$ , см <sup>2</sup> /с	$10^{-3}$	$10^{-8}$
$\sigma_1$ , см <sup>2</sup>	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$10^{-17}$
$E_1$ , эВ	0,35	0,38
$E_{\text{дес}}$ , эВ	0,41	0,25
$\nu_{-30}$ , с <sup>-1</sup>	$2,5 \cdot 10^8$	$10^{-6}$

Из сравнения экспериментальных и расчетных результатов для титана и циркония следует, что лимитирующими стадиями в процессах удаления водорода являются диффузия и рекомбинация атомов водорода на поверхности, а для никеля и палладия диффузионный выход атомов водорода на поверхность, рекомбинация атомов водорода на поверхности в молекулы и десорбция молекулярного водорода.

### 3.2 Выход водорода из гидридо-образующих материалов Ti, Zr

Согласно полученным экспериментальным по выходу водорода из образцов титана, насыщенным водородом методом Сивертса при температуре

600°C в течение 20 минут, в спектрах ТСГВ наблюдается второй, высокотемпературный пик, рис.15. Второй пик ТСГВ наблюдается и у образцов циркония, после длительного ( $\geq 24$  час) катодного насыщения, рис.31.

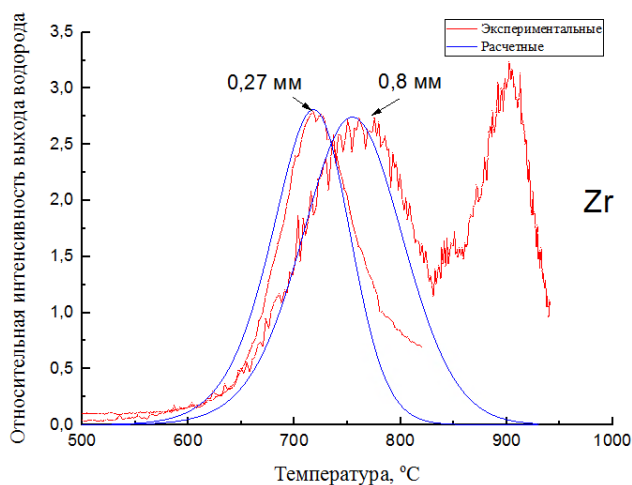
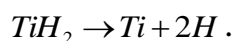


Рисунок 31 - Экспериментальный и смоделированный спектры ТСГВ при скорости нагрева 1 °C/с от циркониевых пластин различной толщины:  $d = 0,27$  мм,  $H_2O + H_2SO_4$  (0,5M),  $j = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $t = 24$  ч;  $d = 0,8$  мм,  $H_2O + H_2SO_4$  (1M),  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 21 ч. Параметры для моделирования и результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Энергии активации и предэкспоненциальные факторы в коэффициенте диффузии (рис.29).

Samples	$D_0, 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [experiment]	$D_0, 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (calcul)	$E_a, \text{ eV}$ (experiment)	$E_a, \text{ eV}$ (calcule)	Sample thickness, $d, \text{ mm}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$ (first peak)
Zr	$10 \pm 5$	$2,5 \pm 1,5$	$0.41 \div 0.54$	$0.6-0.54$	$0.15 \div 0.93$	550-750

Появление второго пика связано с распадом гидрида (аналогично и для циркония) [55, 56, 66]:



В этом случае каждая точка в объёме образца, содержащая фазу металлгидрида служит источником водорода с производительностью

$$\psi(x, t) = 2v(t)f(x, t), (\text{cm}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}). \quad (25)$$

где  $f(x, t)$  - концентрация  $TiH_2$  в точке с координатой  $x$  в момент времени  $t$  определяется уравнением первого порядка [53, 54, 56]:

$$\frac{df(x, t)}{dt} = -v(t)f(x, t), \quad (26)$$

$$v(t) = v_0 \exp\left(-\frac{E}{k(T_0 + \beta t)}\right). \quad (27)$$

Решением уравнения служит функция [55, 56, 66]:

$$f(x, t) = f(x, 0) \exp\left[-\int_0^t v(\tau) d\tau\right]. \quad (28)$$

$$\psi(x, t) = 2v(t)f(x, t) \text{ (cm}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)} \quad (29)$$

В этом случае концентрация атомов водорода определяется неоднородным уравнением диффузии:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} - D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = \psi(x, t), \quad D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)}\right) \quad (30)$$

С граничными и начальными условиями:

$$\mp D(t) \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\mp \frac{d}{2}} = j_H \left(\mp \frac{d}{2}, t\right) = -[v_D n\left(\mp \frac{d}{2}, t\right) [\sigma_1 N + \sigma_2 N_1] - \frac{N_1}{\tau}], \quad (31)$$

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

Решение неоднородного уравнения равно сумме полученного раньше решения однородного уравнения  $n(x, t)$  с ненулевыми начальными условиями  $n(x, t=0) = n_0$  и решения неоднородного уравнения с нулевыми начальными условиями [56]:

$$n_1(x, t) = \int_0^t \int_{-d/2}^{+d/2} \left[ \frac{2}{d} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT} \cos \frac{2m+1}{d} \pi x \cos \frac{2m+1}{d} \pi \xi \right] \psi(\xi, \tau) d\xi d\tau. \quad (32)$$

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

$$" \Psi(\xi, \tau) = \psi(\tau) = 2v(\tau) " f_{\text{TiH}_2}(0) \cdot \exp\left(-\int_0^{\tau} v(T) dT\right) \quad (33)$$

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

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

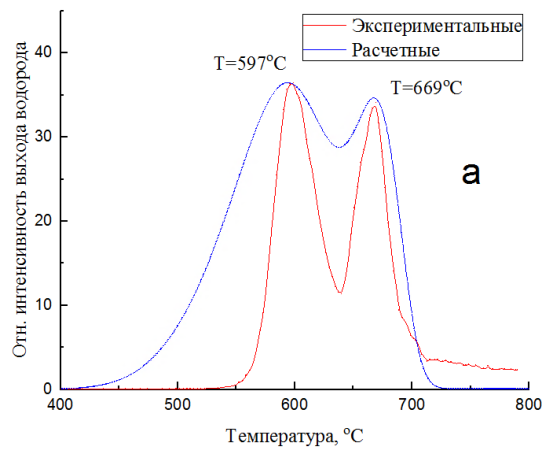
$$J_{1H} = \mp D \frac{\partial n_1\left(\mp \frac{d}{2}, t\right)}{\partial x} = \frac{8}{d} D(t) f_{\text{TiH}_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^t d\tau k(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT - \int_0^{\tau} k(T) dT}. \quad (34)$$

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

$$J_{\Sigma H} = \frac{4}{d} n_0 D(t) \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_0^t D(\tau) d\tau} + \frac{8}{d} D(t) f_{\text{TiH}_2}(0) \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^t d\tau k(\tau) e^{-\left(\frac{2m+1}{d}\pi\right)^2 \int_{\tau}^t D(T) dT - \int_0^{\tau} k(T) dT} \quad (35)$$

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

С помощью данной модели был смоделирован процесс выхода водорода из титана при наличии гидрида. Результаты приведены на рис 32. Параметры модели даны в таблице 7.



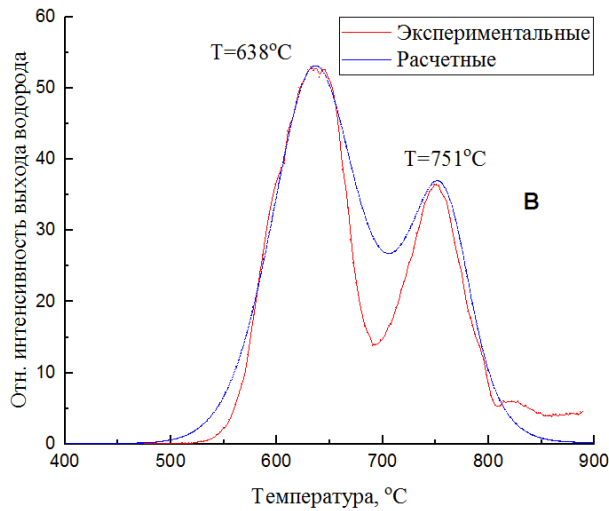
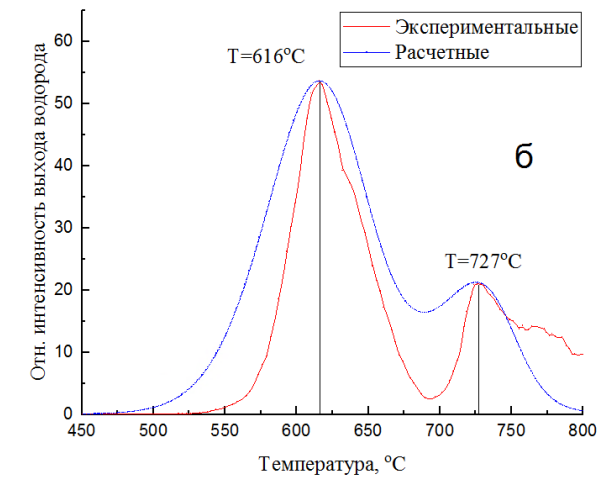


Рисунок 32 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из пластинок титана различной толщины (а - 0,2 мм, б - 0,51 мм, в - 0,93 мм.) при линейном нагреве со скоростью 1град/с, с учетом разложения гидридной фазы, диффузионных, рекомбинационных и десорбционных процессов. Параметры в табл.7.

Таблица. 7. Параметры, используемые для моделирования ТСГВ водорода из титана при наличии гидроида.

Толщина образца, мм	Концентрация водорода, масс%	Температура $T_{max}$ , °C		$E_a$ , эВ	$E_{рек}$ , эВ	$E_{рад}$ , эВ
		1-ый пик	2-ой пик			

0,2	0,42	597	669	0,55	2,61	2,66
0,51	0,53	616	727	0,55	2,59	2,81
0,93	0,33	638	751	0,49	2,65	2,90

### 3.3 Модель для описания радиационно-стимулированного газовыделения водорода из металлов

Диффузионную составляющую описать одномерным уравнением диффузии. Координата  $x$  направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат  $x=0$  в центре пластины [68-71]:

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

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

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

Величина  $w_p = \sqrt{\frac{2n(e^*)^2}{m_p \varepsilon_0}}$  - совпадает с плазменной частотой колебаний

изоэнергетических состояний протонов  $w_p$  [43-45]. При  $n \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  - один протон на один атом металла,  $\hbar w_p \approx 0,2 \text{ эВ}$ , что близко к экспериментальным значениям энергии эффективной миграции водорода в металле при облучении электронами. В объёме металла атомы водорода  $\text{H}^{+e^*}$  обладают зарядом  $+e^* = eZ^*$ , где  $Z^*$  - эффективная валентность водорода в объёме.

При решении диффузионного уравнения следует учесть зависимость

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

рекомбинации атомов водорода и десорбции молекул  $\text{H}_2$  с поверхности.

Величина  $\hbar w_p$  максимальна при  $t=0$ , когда максимальна концентрация введенного водорода и дейтерия и в дальнейшем убывает до момента времени:  $k(T_0 + \beta t) \approx \hbar w_p$ .

Начиная с этого момента времени ( $n(t) \leq 10^{22-21} \text{см}^{-3}$ ) линейный нагрев образца определяет появление второго максимума интенсивности РСГВ.

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

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

Здесь

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

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

По данной модели делали моделирование выхода водорода из Ti, Zr, Ni и Pd, полученные результаты показаны на рис 33-36, используемы параметры проведены в таблицах 5 - 9.

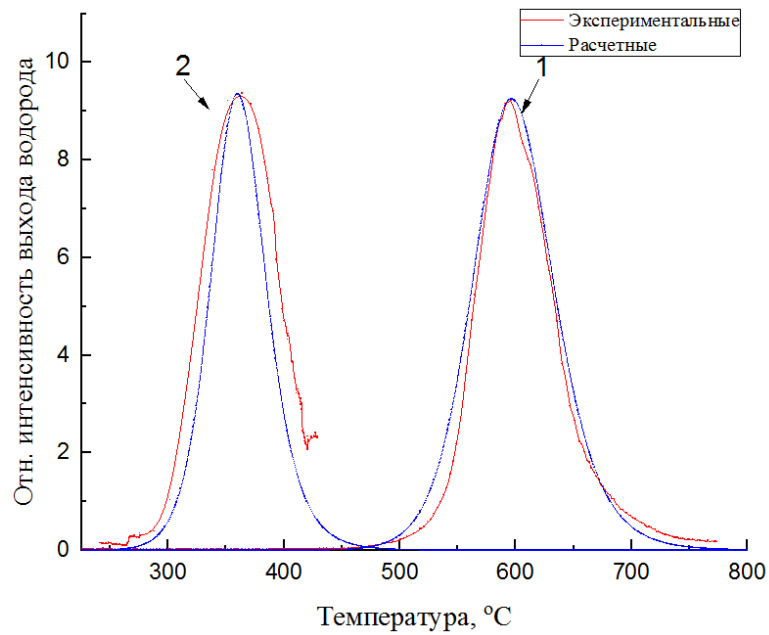


Рисунок 33 - Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей интенсивностей ТСГВ и РСГВ водорода от температуры из пластинок титана толщиной 0,2 мм при термическом (1) и радиационном (2) нагреве. Параметры в табл.8.

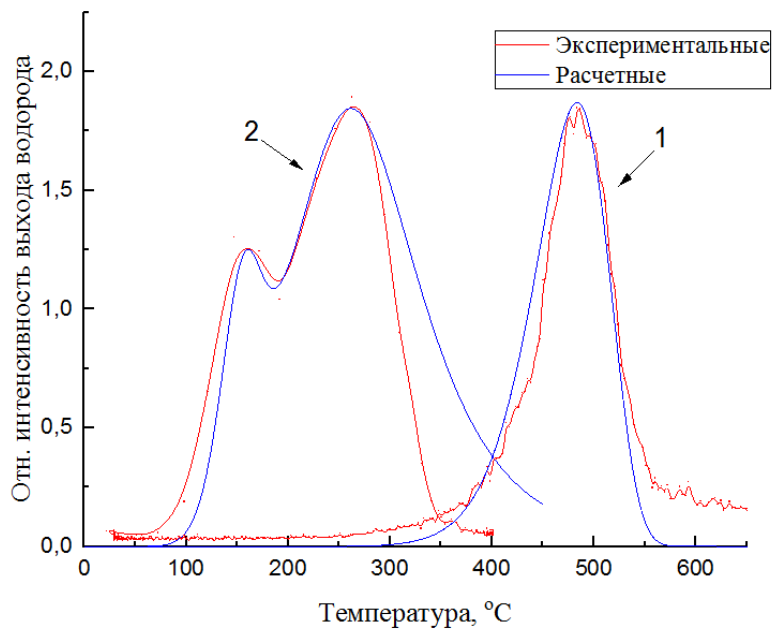


Рисунок 34 - Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей интенсивностей ТСГВ и РСГВ водорода от температуры из пластинок никеля толщиной 0,3 мм при термическом (1) и радиационном (2) нагреве. Параметры в табл.9.



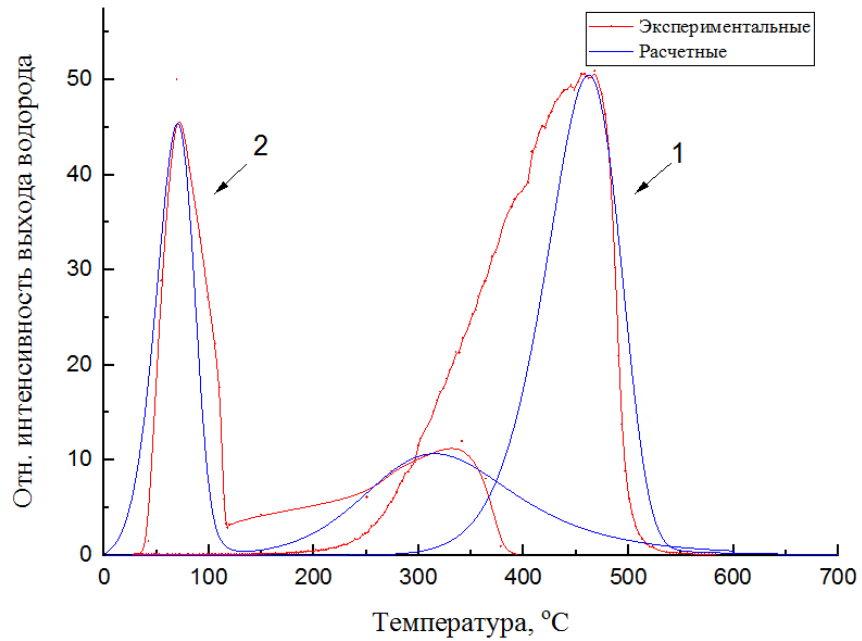


Рисунок 35 - Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей интенсивностей ТСГВ и РСГВ водорода от температуры из пластинок палладия толщиной 0,2 мм при термическом (1) и радиационном (2) нагреве. Параметры в табл.9.

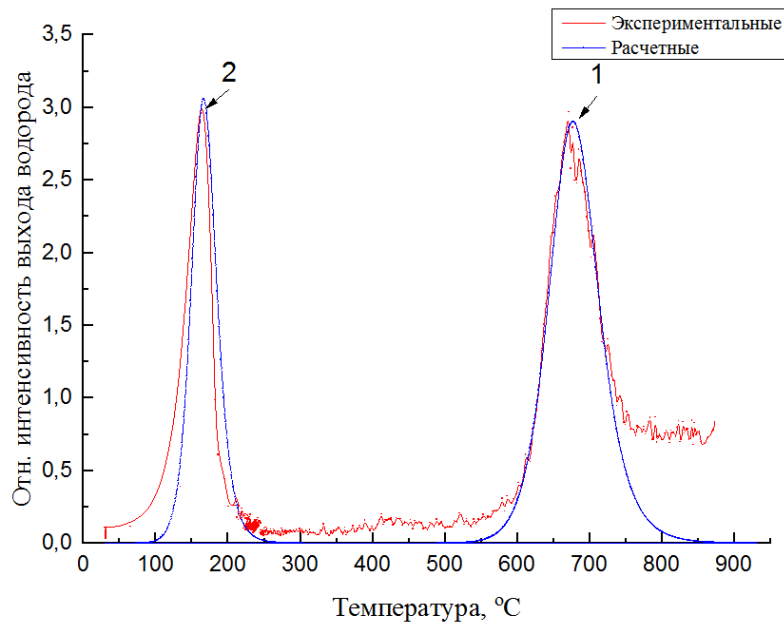


Рисунок 36 - Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей интенсивностей ТСГВ и РСГВ водорода от температуры из пластинок циркония толщиной 0,05 мм при термическом (1) и радиационном (2) нагреве. Параметры в табл.8.

Таблица 8. Параметры, используемые для моделирования радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Ti и Zr.

Образец	Ti	Zr
$E_{диф}$ , эВ	0,55	0,43
$D_0$ , $10^{-3}$ см <sup>2</sup> /с	10	3,7
$K_0$ , см <sup>2</sup> /с	$8 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$
$E_K$ , эВ	3	3,3
$Z^*$	0,15	0,21

Таблица 9. Параметры, используемые для моделирования радиационно-стимулированного газовыделения водорода из Pd и Ni.

Образец	Ni	Pd
$E_{диф}$ , эВ	0,5	0,23
$D_0$ , $10^{-3}$ см <sup>2</sup> /с	7,2	1,7
$E_K$ , эВ	0,32	0,47
$K_0$ , см <sup>2</sup> /с	$10^{-3}$	$10^{-8}$
$\sigma_1$ , см <sup>2</sup>	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$10^{-17}$
$E_1$ , эВ	0,35	0,38
$E_{дес}$ , эВ	0,41	0,25
$\nu_{-30}$ , с <sup>-1</sup>	$2,5 \cdot 10^8$	$10^{-6}$
$Z^*$	0,18	0,23

### 3.4 Модель полубесконечного образца

Для образца «тонких», плоских образцов ряд Фурье быстро сходится при условии:

$$L_{dif}^2 = \int_0^t D(\tau) d\tau \gg d^2 \quad (37)$$

Для «полу-бесконечного» образца толщиной  $d$ , превышающей длину диффузионного смещения ( $d^2 > L_{dif}^2$ ) (для  $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $t \approx 500 \text{ s}$ ,  $L_{dif} \approx 0.7 \text{ mm}$ ), с начальным распределением водорода  $c(x, 0)$  в тонком слое толщиной  $h$ :

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

с нулевыми граничными условиями:

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

Распределение концентрации водорода имеет непрерывный спектр собственных значений и определяется разложением в форме интеграла Фурье [46]:

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \int_0^h c(\xi, 0) \left[ e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} - e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right] d\xi. \quad (38)$$

Плотность потока атомов через границу  $x = 0$  для равномерного начального распределения водорода ( $c(x, 0) = c_0$ ) [56]:

$$J_H(t) = -D(t) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{c_0 D(t)}{\sqrt{\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \left[ e^{-\frac{(0)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} - e^{-\frac{h^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right]. \quad (39)$$

Первый член в квадратных скобках означает нулевой предел ( $J_H(t = 0) = 0$ ). Для  $t > 0$ :

$$J_H(t) = \frac{c_0 D(t)}{\sqrt{\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \left[ 1 - e^{-\frac{h^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right]. \quad (40)$$

Расчет значения плотности потока водорода с учетом атомно-молекулярных процессов на поверхности [56]:

$$J_{H_2} = 2\Xi_0 \exp\left(-\frac{E_{\Xi}}{kT}\right) (J_H)^2 \quad (41)$$

По данной модели смоделирован процесс выхода водорода из титана.

Полученные результаты показаны на рис 37, используемые параметры приведены в таблице 10.

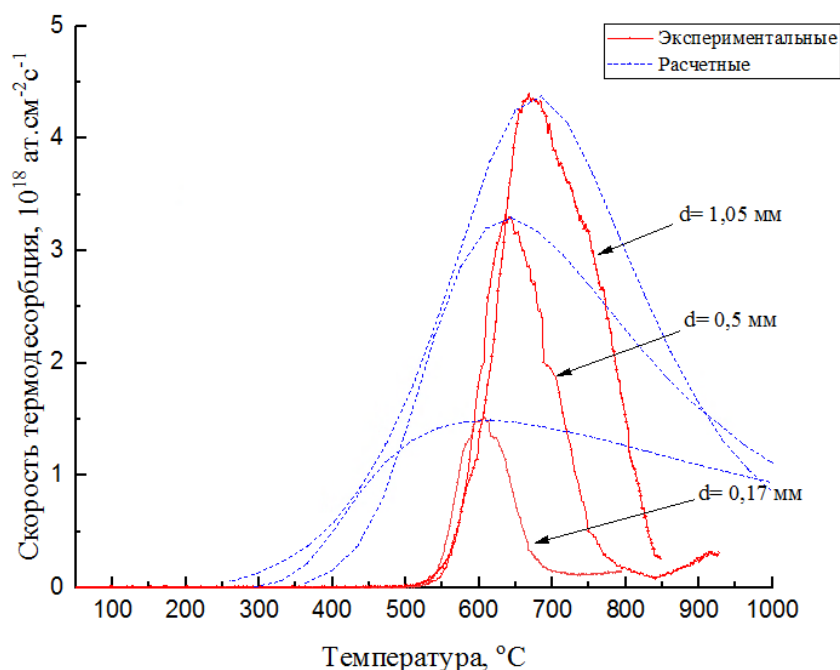


Рисунок 37 - Сравнение экспериментальных и расчетных интенсивностей ТСГВ из пластинок титана различной толщины при линейном нагреве со скоростью 1 град/с, с учетом диффузионных, рекомбинационных и десорбционных процессов в полубесконечной модели. Параметры в табл.10.

Таблица. 10. Параметры, используемые для моделирования выхода водорода из титана по полубесконечной модели.

Толщина образца, мм	0,17	0,5	1,05
$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	10	10	10
$E_a, \text{ эВ}$	0,55	0,55	0,55
$E_E, \text{ эВ}$	0,9	0,59	0,05

Полученные результаты показывают, что для образца с приповерхностным насыщенным слоем водородом толщиной 1.05 мм, расхождение с полубесконечной моделью, хотя и значительное в полуширине пиков, но уже позволяет правильно оценить величину энергии активации диффузии. Можно согласовать положение максимумов интенсивности ТСГВ для образцов трех разных толщин при одной энергии активации диффузии ( $E_a = 0,55$  эВ) и одном значении предэкспоненциального множителя  $D_0$ .

## **Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является оценка разработкой модели взаимодействия водорода с металлами с позиции ресурсоэффективности и конкурентоспособности.

Для достижения поставленной необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать конкурентные технические решения проекта;
- провести SWOT-анализ;
- выполнить планирование и организацию научного исследования;
- создать график Гантта;
- определить бюджет научного проекта;
- провести планирование проектно-конструкторских работ;
- определить ресурсоэффективность проекта.

### **4.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

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

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка.

Сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга).

В данной работе проводилось моделирование радиационно-стимулированной и термостимулированной диффузии и выхода водорода из титана, циркония, палладия, никеля и платины. 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 энергетике, 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, никеля и платины).

## **4.2 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 – К1, модель диффузии и выхода водорода при электрохимическом нагреве – К2. 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 нештатных ситуации (например, отключение электричества)), качество интеллектуального интерфейса (обработка текстовых запросов), надежность, использование дополнительных программ для обработки результатов (модели К1 и К2 были сделаны в программе С++ и Паскаль, для визуализации и наглядности результатов исследования необходимо использование программы Origin (для построения графиков) и предполагаемый срок эксплуатации.

Таблица 11 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к</sub>
1. Повышение производительности труда	0,15	5	5	0,75	0,75
2. Удобство в эксплуатации	0,1	4	5	0,4	0,5
3. Надежность	0,1	5	4	0,05	0,4
4. Возможность модификации	0,05	5	4	0,25	0,2
5. Качество интеллектуального интерфейса	0,1	4	3	0,4	0,3
6. Потребность в ресурсах памяти	0,1	5	4	0,5	0,4
7. Точность расчетов	0,1	5	5	0,5	0,5
8. Резервное копирование данных	0,05	4	4	0,2	0,2
9. Использование дополнительных программ	0,1	0	2	0,3	0,4
10. Предполагаемый срок эксплуатации	0,15	4	3	0,6	0,45
Итого	1	41	39	5	4,12

Позиция разработки и конкурентов оценивается по пятибалльной шкале.

Веса показателей в сумме должны составлять 11.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i,$$

где

$B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что критерий  $\chi^2$  Пирсона для сложной гипотезы по многим показателям является наиболее предпочтительным, чем критерий  $\chi^2$  Пирсона для простой гипотезы, так как значение 5 больше значения 4,12.

### 4.3 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 12.

Таблица 12. Матрица SWOT

	Сильные стороны 1.Актуальность тематики; 2.Экологичность технологии; 3.Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии;	Слабые стороны 1. Сложные теоретические расчеты; 2. Закрытость программы;
Возможности 1.	1. Использование	1. Модель может



<p>Энергетические вопросы привлечения внимания; 2. Возможность появления новых условий измерений; 3. Использование инфраструктуры ТПУ, Анतिकоррозионная защита потребностей.</p>	<p>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.</p>	<p>быть использована при поломке необходимого оборудования (инфраструктуры ТПУ) и недостатке финансирования;</p>
<p>Угрозы 1.Сбой алгоритма программы (модели); 2.Задержки финансирования исследования; 3. Разработка новых</p>	<p>1. Для модели нет необходимости подготовки оборудования и образцов, тем самым повышаем безопасность в проведении</p>	<p>1. Программа модели является открытой, тем самым в случае возникновения трудностей при расчёте большого количества</p>

методов исследования материалов	исследования. 2.Отсутствуют отходы, которые могли бы оказать отрицательное влияние на экологию.	металлов, можно ее 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.

#### 4.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Оценим степень готовности научной разработки к коммерциализации и выясним уровень собственных знаний для ее проведения. Для этого заполним специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям участника научного проекта.

Таблица 13. Бланк оценки степени готовности участника научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта участником	Уровень имеющихся знаний у участника
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4

3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	2	1
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	2
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	5	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	1
14.	Имеется команда у участника для коммерциализации научной разработки	1	1
15.	Проработан участником механизм реализации научного проекта	4	3
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	<b>45</b>	<b>34</b>

При проведении анализа по таблице, приведенной выше, по каждому

показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у участника) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у участника 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 участника 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 участника научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение  $B_{\text{сум}}$  получилось от 75 до 60, то такая разработка участника считается перспективной, а знания участника достаточными для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая.

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

#### 4.5 Вычисление бюджета

Определим участников рабочей группы данного проекта, роль каждого участника в данном проекте, а также функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Представим эту информацию в таблице 14.

Таблица 14. Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции
1	Ма Сяоле, ТПУ, магистр	Построение статистической модели веса газа в баллонах	Основной разработчик проекта
2	Тюрин Ю.И., профессор ОЭФ ИТЯШ, д.ф.-м.н.	Консультации по основным вопросам темы	Руководитель проекта

Планирование управления научно-исследовательского проекта

Для выполнения работы формируется рабочая группа, в состав которой входит научный руководитель проекта (НР) и инженер (И). После чего, в рамках проведения научного исследования выполняется ряд основных этапов, представленных в Таблице 15.

Таблица 15. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	НР
Выбор направления	2	Подбор и изучение материалов по теме	И

исследований	3	Выбор направления исследований	НР
	4	Календарное планирование работ по теме	И
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	И
	6	Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	И
	7	Проведение расчетов и анализ полученных данных	И
	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	И
Обобщение и оценка результатов	9	Оценка эффективности полученных результатов	НР, И
	10	Определение целесообразности проведения НИР	НР, И
Оформление отчета	11	Составление пояснительной записки	И
	12	Подготовка темы к защите	И

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Линейный график представлен в таблице 16.

Таблица 16. Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление и утверждение	1	09.01.2021	10.01.2021	Тюрин Ю.И.

	технического задания				
2	Подбор и изучение материалов по теме	2	11.01.2021	15.01.2021	Ма Сяоле
3	Выбор направления исследований	9	16.01.2021	28.01.2021	Тюрин Ю.И.
4	Календарное планирование работ по теме	8	29.01.2021	07.02.2021	Ма Сяоле
5	Проведение теорических расчетов и обоснований	10	08.02.2021	18.02.2021	Ма Сяоле
6	Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	20	19.03.2021	09.04.2021	Ма Сяоле
7	Проведение расчетов и анализ полученных данных	20	10.04.2021	30.04.2021	Ма Сяоле
8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями и	10	01.05.2021	10.05.2021	Ма Сяоле
9	Оценка эффективности полученных результатов	3	11.05.2021	14.05.2021	Тюрин Ю.И., Ма Сяоле
10	Определение целесообразности проведения НИР	5	15.05.2021	20.05.2021	Тюрин Ю.И., Ма Сяоле
11	Составление пояснительной записки	3	21.05.2021	24.05.2021	Ма Сяоле





■	_ НР ,	■	_ И
---	--------	---	-----

При планировании бюджета НИИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НИИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НИИ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).

Отразим стоимости всех материалов, используемых при разработке проекта, включая расходы на их приобретение и, при необходимости, на доставку.

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

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

где  $m$  – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;  $N_{расхi}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м<sup>2</sup> и т.д.);  $C_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м<sup>2</sup> и т.д.);  $k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

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

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

К основным затратам в данной НИР относятся затраты на электроэнергию

и приобретение канцелярских товаров. Результаты расчётов по затратам на материалы приведены в таблице 18.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

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

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

Для данной работы затраты на электроэнергию составляют:

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

Затраты на амортизацию оборудования рассчитывается по формуле:

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

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

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

Оборудование использовалось в течение 20 дней, поэтому затраты на оборудование составляют:

$$C_{\text{аморт(общ)}} = 547,95 \cdot 20 = 10959 \text{ руб}$$

Таблица 18. Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Металлические материалы (Zr, Ni, Pd, Ti)	г	100	5	500
Водород	г	0,5	900	450
Раствор серной кислоты	Л	1	100	100
Спирт	Л	1	150	150
Перчатки	шт	3	150	450
Шкурка	шт	10	15	150
Всего за материалы				1800
Транспортно-заготовительные расходы (15%)				270
Электроэнергия				5800
Оборудование				10959
Итого по статье $Z_M$				20629

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя (инженера) от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p,$$

где,  $T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}},$$

где

$Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года: 10,4;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}}) \cdot k_{\text{р}},$$

$Z_{\text{тс}}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3;

$k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (г. Томск).

Таблица 19. Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	122	122
Потери рабочего времени:		
– отпуск	48	48
– невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	247

Приведем расчет заработной платы для научного руководителя:

$$Z_{\text{м}} = 49150 \cdot (1 + 0,3) \cdot 1,3 = 83063,5 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{дн}} = \frac{83063,5 \cdot 10,4}{247} = 3497,41 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{осн}} = 3497,41 \cdot 18 = 62953,38 \text{ руб.}$$

Приведем расчет заработной платы для инженера:

$$Z_{\text{м}} = 11538 \cdot (1 + 0,3) \cdot 1,3 = 19499,22 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{дн}} = \frac{19499,22 \cdot 10,4}{247} = 821,02 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{осн}} = 821,02 \cdot 96 = 78817,92 \text{ руб.}$$

Расчет основной заработной платы приведем в таблице 20.

Таблица 20. Расчет основной заработной платы

Исполнители	Оклад, руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$ , руб	$Z_{\text{дн}}$ , руб.	$T_{\text{р}}$ , раб. дн.	$Z_{\text{осн}}$ , руб.
Руководитель	43846	0,3	1,3	83063,5	3497,41	18	62953,38
Инженер	11538	0,3	1,3	19499,22	821,02	96	78817,92
Итого:							141771,30

Отразим 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:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot Z_{\text{осн}},$$

$k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды – 30,2%.

Расчет отчислений во внебюджетные фонды приведем в таблице 21.

Таблица 21. Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.
Научный руководитель	62953,38
Инженер	78817,92
Коэффициент отчислений	0,302
Итого:	42814,93

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. Расчет бюджета научно-исследовательской работы приведен в таблице 22.

Таблица 22. Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты	20629
Основная заработная плата	141771,3
Отчисления во внебюджетные фонды	42814,93
<b>Бюджет затрат:</b>	<b>205215,23</b>

Таким образом, проведено планирование бюджета научного исследования, рассчитаны материальные затраты, основная заработная плата руководителя и инженера, отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления). Бюджет затрат составил 205215,23 рублей.

#### **4.6 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:

Интегральный финансовый показатель разработки:

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

$\Phi_{\text{pi}}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный показатель ресурсоэффективности:

$$I_{\text{pi}} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i$  – бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 23.

Таблица 23. Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,10	4	4
2. Удобство в эксплуатации	0,15	4	5
3. Надежность	0,25	5	3
4. Энергосбережение	0,15	3	5
5. Воспроизводимость	0,20	5	4
6. Материалоемкость	0,15	4	3
ИТОГО	1	25	24

$$I_{\text{ТП}} = 4 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 = 4,3$$

$$I_{\text{аналог}} = 4 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,1 = 4,05$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки  $I_{\text{исп.}i}$  определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп.}i} = \frac{I_{p-\text{исп.}i}}{I_{\text{финр.}i}}$$

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп.}1}}{I_{\text{исп.}2}}$$

Таблица. 24 Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог
	Интегральный финансовый показатель разработки	1	1
	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,3	4,05
	Интегральный показатель эффективности	4,3	4,05

	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,06
--	--	------

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что разрабатываемый проект является более эффективным вариантом решения поставленной задачи по сравнению с предложенным аналогом, основываясь на показателях эффективности.

Выводы по главе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Был изучен потенциал потребители результатов исследования. Использование данной модели даёт возможность для различных физических исследований, новых физических инструментов.

2. В результате проведения анализа конкурентных технических решений сделан вывод о том, что критерий  $\chi^2$  Пирсона для сложной гипотезы по многим показателям является наиболее предпочтительным, чем критерий  $\chi^2$  Пирсона для простой гипотезы.

3. Выявлены сильные и слабые стороны научно-исследовательского проекта, а также его возможности и вероятные угрозы при помощи SWOTанализа:

- Использование данной модели позволяет свести к нулю радиационное излучение (электронов, ионов или рентгеновских лучей), тем самым не нанося вред окружающей среде.

- Данная модель позволяет заменить оборудование (установка ТСГВ\РСГВ (инфраструктура ТПУ)), тем самым сокращая потребление электрической энергии и удешевляет исследование.

- Для модели нет необходимости подготовки оборудования и образцов, тем самым повышаем безопасность в проведении исследовании.

- Отсутствуют отходы, которые могли бы оказать отрицательное влияние

на экологию.

- Сложные теоретические расчеты и закрытость программы;

4. Оценка степени готовности научной разработки к коммерциализации показала средний уровень, который можно повысить путем более детального исследования коммерческой составляющей проекта.

5. В ходе планирования научно-исследовательских работ определены структура и перечень работ, выполняемых рабочей группой. В данном случае рабочая группа состоит из двух человек: руководитель и инженер. Согласно составленному плану работ длительность трудовой занятости сотрудников научно-исследовательского проекта составила 97 дней. На основе временных показателей по каждой из произведенных работ был построен календарный план-график, построенный на основе диаграммы Ганта.

6. При планировании бюджета рассчитаны материальные затраты, основная заработная плата руководителя и инженера, отчисления во внебюджетные фонды. Бюджет затрат составил 205215,23 рублей.

7. Оценка эффективности исследования показала, что разрабатываемый проект является более эффективным вариантом решения поставленной задачи по сравнению с предложенным аналогом.



## **Глава 5. Социальная ответственность**

### **Введение**

В связи с различными чрезвычайными ситуациями, происходящими на предприятии, соответственно очень важным является обеспечение безопасности рабочих мест на предприятии, и предотвращение возможных опасных ситуаций. 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.

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 рассмотрена высоковакуумная установка для термо- и радиационно-стимулированного газовыделения, которая является лабораторной установкой.

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

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 [1].

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, 2, 3]:

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

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

При выполнении данной работы работник (студент) имеет согласно статье 91 ТК РФ нормальную продолжительность рабочего времени – 40 часов в неделю. В течение рабочего дня работнику должен предоставляться перерыв для отдыха и питания (ст. 108 ТК РФ) в размере 1 часа согласно правилам внутреннего распорядка. Согласно статье 14 федерального закона N 426-ФЗ, вид работы относится ко второму классу вредности. Тем самым, работник имеет

право на ежегодный дополнительный оплачиваемый отпуск (ст. 117 ТК РФ) и повышение оплаты труда согласно статье 147 ТК РФ.

Для комфортной работы необходимо, чтобы работник имел свободный доступ к любой из частей экспериментальных установок, обеспечен всеми нужными инструментами и средствами СИЗ и СКЗ (ПНД Ф 12.13.1-03). Должна поддерживаться средствами кондиционирования воздуха оптимальная температура для данного времени года (СанПиН 2.2.4.3359-16) [4, 5].

## 5.2 Производственная безопасность.

Данная работа предполагает использование экспериментальной установки для исследования термостимулированного и радиационно-стимулированного газовыделения водорода из металлов. Используемая установка 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. Перечень опасных и вредных факторов, присутствующих в работе оператора, представлен в таблице 25 [6].

Таблица 25. Возможные опасные и вредные факторы

Факторы	эксплуатация	Нормативные документы
1. Отклонение показателей микроклимата	+	СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
2. Повышенный уровень ионизирующего излучения	+	СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009

3. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	+	ГОСТ 12.1.038-82. ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов
4. Превышение уровня шума	+	СНиП 12.1.003-2014. Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности.
5. Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95* (с Изменением N 1)

**Повышенный уровень ионизирующего излучения.** Источник возникновения фактора – электронная пушка с высокой энергией, используемая для исследования радиационно-стимулированного газовыделения водорода из металлов и компьютер.

Действие на организм: стохастический эффект заключается в повышенной вероятности развития онкологических заболеваний различных органов, даже при небольшом облучении, детерминированный эффект – при многократном превышении дозового предела может проявиться лучевая болезнь.

Основные дозовые пределы персонала: Эффективная доза облучения критической группы А персонала не превышает 20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв в год. За период трудовой деятельности (50 лет) эффективная доза для персонала не должна превышать 1000 мЗв.

Современные национальные требования/нормативы регламентируют годовые уровни профессионального и допустимые уровни аварийного облучения, основанные на концепции допустимых уровней доз.

К средствам индивидуальной защиты рабочего персонала принято относить комплект защитной одежды личного пользования. Различают средства повседневного использования: перчатки, халаты, комбинезоны, спецобувь; и средства кратковременного использования – изолирующие костюмы. Также для защиты жизненно важных органов (желудочнокишечного тракта, гонад, позвоночника и костей таза) применяют специальные противорадиационные жилеты для защиты рук применяют короткие (290 мм) и длинные перчатки из нейринового латекса, при больших дозах излучения из просвинцованной резины с гибкими нарукавниками.

#### **Отклонение показателей микроклимата в закрытом помещении**

Микроклимат определяется действующими на организм человека показателями температуры, влажности и скорости движения воздуха. Длительное воздействие на человека неблагоприятных показателей микроклимата ухудшает его самочувствие, снижает производительность труда и приводит к заболеваниям, поэтому в организации должны обеспечиваться оптимальные параметры микроклимата, установленные СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».

Для представленной рабочей зоны нарушения микроклимата могут быть вызваны плохой вентиляцией, нагревом используемой техники, плохой теплоизоляцией.

Для удобства работы в помещении необходимо нормирование параметров микроклимата (табл. 26) и применение защитных мероприятий защиты от вредного влияния отклонения параметров микроклимата.

Таблица 26. Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений (СанПиН 2.2.4.548-96).

Период года	Категория работ по уровням	Температура воздуха, °С	Относительная влажность	Скорость движения
-------------	----------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------

	энергозатрат, Вт		воздуха, %	воздуха, м/с
Холодный	I6 (140-174)	21-23	60-40	0,2
Теплый	I6 (140-174)	22-24	60-40	0,2

Для оснащения оптимально допустимыми показателями микроклимата в холодный период года следует использовать средства защиты для остекленной поверхности оконных проемов в рабочей зоне, чтобы не допустить сильного понижения температуры, более того необходимо устанавливать систему отопления. В теплый период года необходимо обеспечивать защиту от прямого попадания солнечного излучения. Так же по возможности следует установить кондиционер, основная задача которого сводится к поддержке оптимальных параметров воздуха в заданных пределах, для обеспечения стабильности состояния работников и приемлемых для них условий.

**Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека.**

Электробезопасность представляет собой систему организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока.

В рабочем месте находится используемая установка и многие приборы, которым нужно электричество для работы.

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

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

электрического тока и электромагнитных полей, и соответствовать требованиям электробезопасности.

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

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

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

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

1. изоляция токоведущих частей;
2. малое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделяющих трансформаторов;

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

6.средства индивидуальной защиты и предохранительные приспособления: диэлектрические перчатки, галоши, изолирующие штанги, изолирующие и электроизмерительные клещи, диэлектрические резиновые ковры, указатели напряжения.

### **Превышение уровня шума.**

Чтобы изучить характеристики термостимулированного и радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов необходимо сверхвысокий вакуум, для получения сверхвысокого вакуума используемая вакуумная система состоит из вспомогательного насоса Oil-free scroll vacuum pump ISP-500C, турбомолекулярного насоса TMP-300M и гибридного турбомолекулярного насоса АТН 300 FPM. Во время работы вакуумного насоса создается много шума.

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.

В соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 допустимый уровень шума для работ, требующих концентрации, работы с повышенными требованиями к мониторингу процессов и дистанционным контролем производственных циклов на рабочих местах в лабораториях с шумовым оборудованием составляет 75 дБ. Области со звуковым уровнем или эквивалентным уровнем шума выше 80 дБ обозначены знаками безопасности в соответствии с ГОСТ 12.4.026. При



значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства коллективной (СКЗ) и индивидуальной защиты (СИЗ).

Согласно ГОСТ 12.1.003-2014 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.

К СКЗ относятся: устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования; изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения; применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения. В качестве материала можно использовать минеральную вату, гипсокартон, стекловату, базальтовую вату, древесное волокно, вспененный полиэтилен и др. К СИЗ – применение спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

#### **Недостаточная освещенность рабочей зоны.**

Источники возникновения: отсутствие возможности организации естественного освещения, из-за расположения операторной в окружении бетонной защиты.

Недостаточное освещение низкого качества способствует утомляемости зрения, что способствует его снижению, а порой и ведет к слепоте. Недостаточное освещение участков рабочих мест может стать причиной травматизма. Для рассматриваемого нами случая источниками вредного фактора воздействия могут служить недостаточное количество естественного освещения; слишком интенсивное или недостаточное искусственное освещение.

Естественное освещение источником, которого служит поток энергии солнца, является наиболее гигиеничным. Тем не менее, его, как правило, недостаточно для нормальной работы в лаборатории, поэтому на рабочих местах оказываются задействованы источники искусственного освещения. Они могут быть обеспечены по средствам использования люминесцентных ламп ЛВ (белого

цвета) мощностью 20, 40, 80 Вт. На рабочих местах с искусственным источником освещения установлена допустимая освещенность, в соответствии с действующей санитарной нормой и правил СНиП 23-05-95.

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

«Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03» устанавливают минимально допустимую освещенность рабочей поверхности в производственных помещениях в соответствии с видом деятельности.

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  $\Phi_{\text{лд}} = 3100$  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  $\lambda$ , 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:  $h_{rp} = 1000\text{мм}$ .

Расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью:

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

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  $h = 2200\text{ мм}$  не соответствует требованиям.

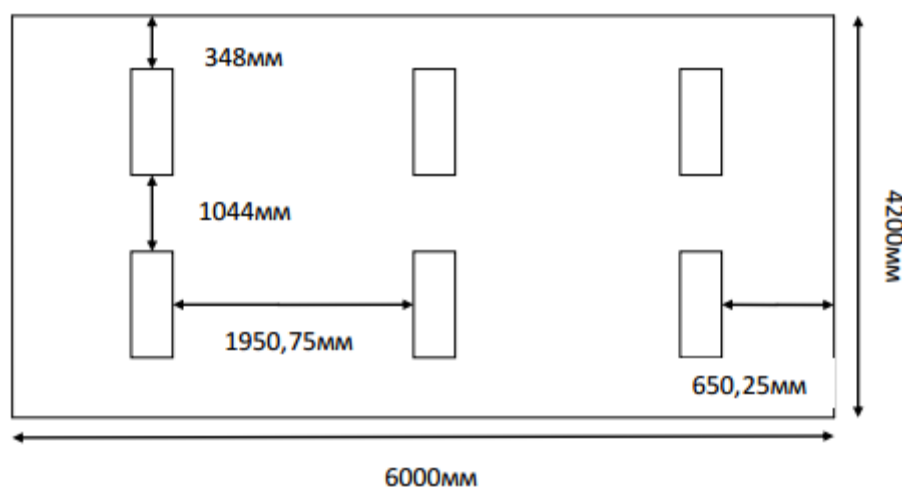


Рис. 1. Схема размещения светильников в помещении

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:

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

где  $E_H$  - нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95), Лк;

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:

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

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

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

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

Делаем проверку выполнения условия:

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

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

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

### 5.3 Экологическая безопасность.

Охрана окружающей среды представляет собой комплекс мер, направленный на ограничение негативного воздействия человеческой деятельности на природу (ГОСТ Р 54564-2011).

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

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

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

## 5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

К возможным чрезвычайным ситуациям на данном рабочем месте выделяют внезапное обрушение здания, пожар, угроза пандемии.

Причинами возникновения пожара могут быть:

1. Нарушение правил эксплуатации электрического оборудования;
2. Курение в неустановленных местах;
3. Электрическая неисправность, Электрооборудование перегружено, закорочено, отсоединено, ослабленные контакты, плохой контакт, падение изоляции и другие неисправности вызовут электрический нагрев и искры, воспламеняющие окружающие горючие вещества.
4. Неправильное хранение возгорающихся веществ.

В связи с этим, согласно ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность. Общие требования», при экспериментальной работе необходимо соблюдать следующие нормы пожарной безопасности [10]:

- для предохранения сети от перегрузок запрещается одновременно подключать к сети количество потребителей, превышающих допустимую нагрузку;
- работы проводить только при исправном состоянии оборудования, электропроводки;
- иметь средства для тушения пожара (огнетушитель);
- установить количество, размеры и соответствующее конструктивное исполнение эвакуационных путей и выходов;
- обеспечить возможность беспрепятственного движения людей по эвакуационным путям.

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.

В случае возникновения пожара в здании автоматически срабатывают датчики пожаротушения, и звуковая система оповещает всех сотрудников о немедленной эвакуации из здания и направляются на выход в соответствии с планом эвакуации при пожарах и других ЧС (рисунок 2). На этаже находится два огнетушителя и пожарных крана, а также три эвакуационных выхода.



Рис. 2 План эвакуации из рабочего помещения

Независимо от того, какого рода происшествие произошло, обнаруженный персонал должен своевременно и быстро сообщить об этом лицу, ответственному за руководящую группу по безопасности лабораторных работ, а в зависимости от ситуации - в соответствующий отдел управления школой и в органы общественной безопасности пожарная служба, чтобы позвонить (101), чтобы сообщить в полицию. Если произошел несчастный случай с серьезной травмой, необходимо следовать не только незамедлительно принять соответствующие меры первой помощи, но и обратиться в службу экстренной медицинской помощи (03).

### **Выход**

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 данной работе проведены исследования выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом металлических образцов (Ti, Zr, Ni, Pd и Pt) при термическом и радиационном нагреве.

Были получены следующие результаты:

Экспериментально исследован выход водорода при термическом и радиационном нагреве из плоских образцов различной толщины (0,05 - 1,0 мм) переходных металлов (Ti, Zr, Ni, Pd и Pt), предварительно насыщенных водородом методом Сиверста и электрохимическим методом.

Рассмотрены модели десорбции водорода из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов при термическом и радиационном нагреве. Рассмотрены аналитические аппроксимации решений для данных моделей.

Получены численные решения рассмотренных моделей с помощью метода конечных элементов в системе «Матлаб» и создана программа для моделирования десорбция водорода из металлов с учетом различных лимитирующих стадий – диффузионной, поверхностной рекомбинации, десорбционной.

Методом подбора параметров, обеспечивающим наименьшее среднеквадратичное отклонение между экспериментальными и расчетными результатами, получены энергии активации и предэкспоненциальные множители различных стадий миграции и десорбции водорода. В качестве исходного приближения выбирались параметры, полученные из сравнения аналитических зависимостей с экспериментальными кривыми. Найдены лимитирующие стадии для процессов выделения водорода с поверхности конкретных металлов: для титана, циркония и платины лимитирующие стадии – диффузионный выход атомов водорода на поверхность и рекомбинация атомов в молекулы водорода на поверхности. Для никеля и палладия лимитирующими стадиями являются рекомбинация атомов водорода на поверхности и десорбция молекулярного водорода с поверхности.

Рассмотрена модель десорбции водорода из полубесконечного металлического образца (толщина образца превышающей длину диффузионного смещения). В данной модели смоделирован процесс выхода водорода. Показано, что с увлечением толщины образцы данная модель начинает хорошо количественно описывать выход водорода из плоских пластин. При этом положение температурного максимума пика ТСГВ определяется профилем исходного распределения водорода в пластине металла, в отличии от тонких образцов.



**Список литературы**

1. Axel Groß. Hydrogen on metal surfaces: Forever young/Groß Axel // Surface Science. - 2012. - V. 606. - С. 690-691.
2. Kirchheim R. Hydrogen in Metals/ R. Kirchheim, A. Pundt// Physical Metallurgy (Fifth Edition). - 2014. -С. 2597-2705.
3. Yamamoto S. Hydrogen embrittlement of nuclear power plant materials/ S. Yamamoto // Materials transactions. - 2004. -V. 45, № 8. - С. 647–9.
4. Djukic MB. Hydrogen embrittlement of industrial components: prediction, prevention, and models/ MB Djukic, GM Bakic, VS Zeravcic// Corrosion. - 2016. -V. 72, № 7. - С. 943–61.
5. Lai Q. How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks/ , Sun Ya, Wang T, Modi P, Cazorla C, Demirci UB, Fernandez JRA, Leardini F, Aguey-Zinsou K-F// Adv. Sustainable Syst. - 2019. 3:1900043.
6. Schlapbach L., Zütte. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. — Wiley–VCH, 2010. — 353 p.
7. Jianwei Ren. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review/ Ren Jianwei, M. Musyoka Nicholas, W. Langmi Henrietta, Mathe Mkhulu, Liao Shijun// International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. -V. 42. - С. 289-311.
8. Zaika YV. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding/ YV Zaika, NI Rodchenkova// Appl Math Modelling. - 2009. - V. 33, № 10. - С. 3776–91.
9. Xinfeng Li. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention/ Li Xinfeng, Ma Xianfeng, Zhang Jin, Akiyama Eiji, Wang Yanfei, Song Xiaolong// Acta Metallurgica Sinica (English Letters). - 2020. - V. 33. - С. 759–773.
10. Michelle S. Hofman. Interactions of incident H atoms with metal surfaces/ S. Hofman Michelle, Z. Wang Dwayne, Yang Yuxin, E. Koel Bruce// Surface Science Reports. - 2018. -V. 73. - С. 153-189.

11. Chou, K. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder / K. Chou, Q. Li, Q. Lin, L. Jiang, K. Xu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. – V. 30, № 3. – C. 301–309.
12. Yu V Zaika. Model of hydrogen diffusion in titanium with the formation of hydride phases/ V Zaika Yu, E A Denisov, N I Rodchenkova// Journal of Physics: Conference Series. - 2019. -V. 1400, № 4.
13. Mingwang Ma. Phase transformations of titanium hydride in thermal desorption process with different heating rates/ Mingwang Ma, Li Liang, Lei Wang, Yuan Wang, Yanlin Cheng, Binghua Tang, Wei Xiang, Xiaohua Tan// International Journal of Hydrogen Energy. - 2015. - V 40, № 29. - C. 8926-8934.
14. Suwarno1 S.. Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption in Titanium/ S. Suwarno1, V.A. Yartys// Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. - 2017. - V. 12, № 3. - C 312-317.
15. Rokhmanenkov A. S.. Simulation of Hydrogen Diffusion in  $TiH_x$  Structures/ A. S. Rokhmanenkov, A. Yu. Kuksin, A. V. Yanilkin// Physics of Metals and Metallography. - 2017. - V. 118, № 1. - C. 28–38.
16. Bakulin A.V.. Hydrogen diffusion in doped and undoped  $\alpha$ -Ti: An ab-initio investigation/ A.V. Bakulin, T.I. Spiridonova, S.E. Kulkova, S. Hocker, S. Schmauder// International Journal of Hydrogen Energy. - 2016. - V. 41, № 21. - C. 9108-9116.
17. Kudiiarov V.N.. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing/ V.N. Kudiiarov, M.S. Syrtanov, Yu.S. Bordulev, M.N. Babikhina// International journal of hydrogen energy. -2017.
18. LIU Song. First-principles of hydrogen diffusion mechanism in titanium crystals/ LIU Song, WANG Yin-gang// The Chinese Journal of Nonferrous Metals. - 2015.
19. Rokhmanenkov A.. Modeling of nonlinear hydrogen diffusion in titanium hydrides  $TiH_x$ / A. Rokhmanenkov// International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. - V. 42, № 35. - C. 22610-22614.
20. Li J.. Feaugas Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals:

the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion/ J. Li, A. Oudriss, A. Metsue, J. Bouhattate, X// Nature communications. – 2017. - C. 4504.

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

22. E. Torres. Atomistic simulation study of the hydrogen diffusion in nickel/ E. Torres, J. Pencer, D.D. Radford// Computational Materials Science. - 2018. - V. 152. - C. 374–380.

23. Natacha Bourgeois. Pd–H and Ni–H phase diagrams using cluster variation method and Monte Carlo simulation/ Natacha Bourgeois, Pierre Cenedese, Jean-Claude Crivello, Jean-Marc Joubert// Philosophical Magazine. - 2019. - V. 99, № 19. - C. 2376-2392.

24. Natacha Bourgeois. Thermodynamic Modeling of the Ni–H System/ Natacha Bourgeois, Jean-Claude Crivello, Arkapol Saengdeejing, Ying Chen, Pierre Cenedese and Jean-Marc Joubert// J. Phys. Chem. - 2015. - V. 119, № 43. - C. 24546–24557.

25. Manura Liyanage. Multiscale approach for determining hydrogen diffusivity in zirconium/ Manura Liyanage, Ronald Miller, RKND Rajapakse// Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. - 2018. - V. 26. - C. 85002-85022.

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

27. M. Christensen. Effect of alloying elements on the properties of Zr and the Zr–H system/ M. Christensen, W. Wolf// Journal of Nuclear Materials. – 2014. - V. 445. - C. 241-250.

28. Tuerdi Maimaitiyili. Phase transformation and stability studies of the Zr–H system.

29. A. V. Yanilkin. Quantum Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Diffusion in Zirconium Hydride/ A. V. Yanilkin// Physics of the Solid State. - 2014. - Vol. 56, № 9. - C. 1879–1885.

30. Tuerdi Maimaitiyili. In situ hydrogen loading on zirconium powder/ Tuerdi Maimaitiyili, Jakob Blomqvist, Axel Steuwer, Christina Bjerke'n, Olivier Zanellato, Matthew S. Blackmur, Je'ro^me Andrieux, Fabienne Ribeiro// J. Synchrotron Rad. - 2015. - V 22. - C. 995–1000.
31. Linda L. Jewell. Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system/ Linda L. Jewell, Burtron H. Davis// Applied Catalysis A: General. - 2006. - V. 310. - C. 1–15.
32. Suresh K. Konda. Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage/ Suresh K. Konda, Aicheng Chen// Materials Today. - 2016. - V. 19.
33. Natacha Bourgeois. Pd–H and Ni–H phase diagrams using cluster variation method and Monte Carlo simulation/ Natacha Bourgeois, Pierre Cenedese, Jean-Claude Crivello, Jean-Marc Joubert// Philosophical Magazine. - 2019. - V. 99, № 19. - C. 2376-2392.
34. F.D. Manchester. The H-Pd (Hydrogen-Palladium) System/ F.D. Manchester, A. San-Martin, J.M. Pitre// Journal of Phase Equilibria. - 1994. - V. 15, № 1.
35. X. W. Zhou. Temperature- and concentration-dependent hydrogen diffusivity in palladium from statistically averaged molecular dynamics simulations/ X. W. Zhou, T. W. Heo, B. C. Wood// Scripta Materialia. – 2018. - V. 149. - C. 103-107.
36. C. Torun. Defect visualization of hydrogen absorption dynamics in individual Pd nanoparticles/ C. Torun, F. Hayee// Nature communications. – 2017.
37. Pierre Perrot. Hydrogen – Palladium – Platinum/ Pierre Perrot// Landolt-Börnstein New Series IV/11B. – C. 439-447.
38. Anna Semerikova. Face-Centered Cubic Platinum Hydride and Phase Diagram of PtH/ Anna Semerikova, Artem D. Chanyshv, Konstantin Glazyrin, Anna Pakhomova, Alexander Kurnosov, Konstantin Litasov, Leonid Dubrovinsky, Sergey Rashchenko// - 2020. –V. 48. – C. 4532-4538.
39. Yuh Fukai. The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties.
40. Н.Н. Никитенков, В.Д. Хоружий. Исследование выхода изотопов

водорода методами термогазовыделения: методические указания к лабораторным работам/ Н.Н.Никитенков, В.Д. Хоружий – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 49 с.

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

42. K.Verbeke. Analysing hydrogen in metals: bulk thermal desorption spectroscopy (TDS) methods/ K.Verbeke// Metals and Surface Engineering. - 2012. - V. 1. - С. 27-55.

43. G. Hultquist. Hydrogen in metals studied by Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)/ G. Hultquist, M.J. Graham, J.L. Smialek, B. Jönsson// - 2015. - V. 93. - С. 324-326.

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

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

46. Тюрин Ю.И. Радиационно-стимулированный выход водорода из твердых тел: учетное пособие/Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 252 с.

47. Yakai Zhao. Influences of hydrogen charging method on the hydrogen distribution and nanomechanical properties of face-centered cubic high-entropy alloy: A comparative study/ Yakai Zhao, Jeong-Min Park, Dong-Hyun Lee, Eun Ju Song, Jin-Yoo Suh, Upadrasta Ramamurty, Jae-il Jang// Scripta Materialia. - 2019. - V. 168. - С. 76-80.

48. R. N. Singh, R. Kishore, S. Mukherjee, S. Roychowdhury, D. Srivastava, B. Gopalan, R. Kameswaran, Smita S. Sheelvantra, T. K. Sinha, P. K. De and S. Banerjee. Hydrogen charging, hydrogen content analysis and metallographic

examination of hydride in Zr-alloys// Bhabha atomic research centre mumbai, india 2003.

49. N. N. Nikitenkov. Features of the Plasma Saturation of Nanocrystalline and CoarseCrystalline Titanium Samples with Hydrogen and Deuterium/ N. N. Nikitenkov, Yu. I. Tyurin, T. I. Sigfusson, E. N. Kudryavtseva, V. S. Sypchenko, I. V. Dushkin, V. D. Khoruzhii, G. P. Grbovetskaya, E. N. Stepanova, N. V. Chistyakova// Bulletin of the Russian Academy of Sciences. - 2012. - V. 76, № 6. - С. 721–724.

50. Сыпченко В.С.. Исследование влияния параметров низкотемпературной водородной плазмы на эффективность насыщения материалов водородом/ Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Хоружий В.Д., Сигфуссон Т.И// Известия высших учебных заведений «Физика». - 2014. – Т. 57. – № 11/3. – с. 110 – 116.

51. Садовский Я. А. Газообмен между водородной плазмой с примесью кислорода и поверхностью нержавеющей стали: дис.канд. ф.-м. наук. – М., 2011. – 117 с.

52. Сыпченко В. С., Никитенков Н. Н., Сигфуссон Т. И., Тюрин Ю. И., Кудрявцева Е. Н., Хашхаш А. М., Чернов И. П., Хоружий В. Д. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением // Известия РАН. Серия физическая – М. 2012. Т.76 - №6. – с. 794 – 797.

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

54. Н. Н. Никитенков. Установка для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов/ Н. Н. Никитенков, А. М. Хашхаш, И. А. Шулепов, В. Д. Хоружий, Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов, Е. Н// Приборы и техника эксперимента. - 2009. № 6. - С. 1–6.

55. Yu.I. Tyurin. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating/ Yu.I. Tyurin, V.S. Sypchenko, N.N. Nikitenkov, Hongru Zhang, I.P. Chernov// International Journal of Hydrogen Energy. - 2019. - V. 44, № 36. - С. 20223-20238.

56. Tyurin Yu. I.. Study and modeling of hydrogen release from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during linear heating/ Tyurin Yu. I., Nikitenkov N. N., Sypchenko V. S., Hongru Zhang, Syaole Ma// International Journal of Hydrogen Energy. -2021/ - V. 46, № 37. - С. 19523-19541.

57. Ю. В. Заика. Моделирование высокотемпературного пика ТДС-спектра дегидрирования/ Ю. В. Заика, Н. И. Родченкова// Матем. Моделирование. - 2006. - V. 18, № 4. - С. 100–112.

58. М.С. Зибров, А.С. Шубина, Ю.М. Гаспарян, А.А. Писарев. О возможности определения энергии связи водорода с дефектами по термодесорбционным измерениям с различными скоростями нагрева// ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2015, т. 38, вып. 1.

59. Poon M. Modelling deuterium release during thermal desorption of D+ - irradiated tungsten/ Poon M., Haasz A.A., Davis J.W.// J. of Nuclear Materials. - 2008. - V. 374, № 3. - С. 390—402.

60. M.J. Starink. Analysis of hydrogen desorption from linear heating experiments: Accuracy of activation energy determinations/ M.J. Starink// International Journal of Hydrogen Energy. - 2018. - V. 43, № 13. - С. 6632-6641.

61. Masatoshi Takeda. Hydrogen outgassing mechanism in titanium materials/ Masatoshi Takeda, Hiroki Kurisu, Setsuo Yamamoto, Hamazo Nakagawa, Katsunobu Ishizawa// Applied Surface Science. - 2011. - V. 258. - С. 1405–1411.

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

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

64. А.Г. Макеев. Гибридное моделирование процесса ассоциативной термодесорбции/ А.Г. Макеев, Н.Л. Семендяева// МАКС Пресс Москва. - 2014. - V. 46. - С. 58-75.

65. 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.

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

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

68. Yu.Tyurin. Non-equilibrium release of atomic hydrogen from metals under irradiation/ Yu.Tyurin, I.Chernov// International Journal of Hydrogen Energy. - 2002. - V. 27. - С. 829.

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

70. Yu. I. Tyurin. Electron-Stimulated Hydrogen Desorption from Nickel and Palladium/ Yu. I. Tyurina, I. P. Chernov, V. M. Silkin, V. S. Sypchenko, A. M. Khashkhash, N. N. Nikitenkov, N. D. Tolmacheva// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2018. - V. 12, № 1. - С. 21–26.

71. Yu I Tyurin. Radiation-induced hydrogen transfer in metals/ Yu I Tyurin, V A Vlasov, A S Dolgov// Journal of Physics: Conference Series. - 2015. - V. 652.

72. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019).

73. ГОСТ 22269-76. Система «человек-машина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования.

74. ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

75. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

76. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к



персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.

77. ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

78. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

79. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки.

80. СН 2.2.4/2.1.8.566–96. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий.

81. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95\*.

82. ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности.

83. СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы».

84. ГОСТ 12.1.012-90 ССБТ. Вибрационная болезнь. Общие требования.

85. СП 51.13330.2011. Защита от шума. Актуализированная редакция СНиП 23-03-2003

86. Белов С. В. Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды (техносферная безопасность) //М.: Юрайт. – 2011. – С. 680.

87. Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств. Охрана труда: учебное пособие для вузов / П.П. Кукин и др. - 5-е изд., стер. - М.: Высшая школа, 2009. - 335 с.

88. ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.

89. ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

## Приложение А

Study and modeling of hydrogen release from metals during thermal and radiation heating

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ91	Ма Сяоле		

Научный руководитель ВКР:

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

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Зяблова Наталья Николаевна	к.ф.н.		

## Глава 6. Обзор на иностранном языке

### Introduction

The behavior of hydrogen in metals is becoming an increasingly multifaceted interdisciplinary problem at the junction of solid-state physics and chemistry.

The interaction between hydrogen and metal has both positive and negative sides: on the one hand, since hydrogen is very sensitive and easily reacts with metals, hydrogen embrittlement occurs, which leads to the destruction of the material and is considered a harmful element [3, 4]; on the other hand, hydrogen is extremely important. The consumable value of hydrogen, such as the application of hydrogen heat treatment technology, can improve the performance of metallic materials well. Metal is an effective material for storing hydrogen, which has a very high value for the development of widespread use in hydrogen energy.

Research on hydrogen embrittlement of metals has been going on for hundreds of years, but the specific mechanism of hydrogen embrittlement has not yet been unambiguously determined, which limits the solution to the problem of hydrogen embrittlement, and remains a hot spot of research for scientists. Reasonable use and control of the content and forms of metal hydrides can improve the ductility of a metal or the use of metals as a material for hydrogen storage. Hot hydrogen treatment technology, uses the reversible effect of hydrogen alloying in the alloy to control the microstructure of the alloy and improve the final mechanical properties. Research and development of highly efficient materials for hydrogen storage is the key to the industrialization of hydrogen energy use. Nowadays, materials for hydrogen storage are widely studied. The absorption rate, storage capacity, temperature and rate of exit from metal hydrides are determined by the details of the processes of metal-hydrogen bond formation.

To optimize the characteristics of hydrogen storage in materials and develop new materials for hydrogen storage, it is necessary to clarify the mechanism of hydrogen storage in materials. Transition metals are widely used in studies of various catalytic reactions of hydrogen. To implement the process of catalytic hydrogen production, it is necessary to investigate the details of the kinetic process of interaction

of hydrogen with a metal surface.

As a rule, it is required to find the distribution of hydrogen in the metal, the input and output gas flows, taking into account the adsorption-desorption processes on the surface, to propose methods for determining the parameters of diffusion and adsorption-desorption processes from experimental data carried out under conditions that optimize obtaining the most reliable information based on the conditions of material saturation with hydrogen, the rate and modes of heating the samples, including, for example, radiation heating, the shape and size of the samples.

In this work, we will focus on modeling the method of thermally and radiation-stimulated gas release into vacuum from flat metal samples preliminarily saturated with hydrogen to determine the parameters of the interaction of hydrogen with hydride-forming Ti, Zr and transition metals that form solid solutions of Ni, Pd, and Pt.

## 6.1 The interaction of hydrogen with metal

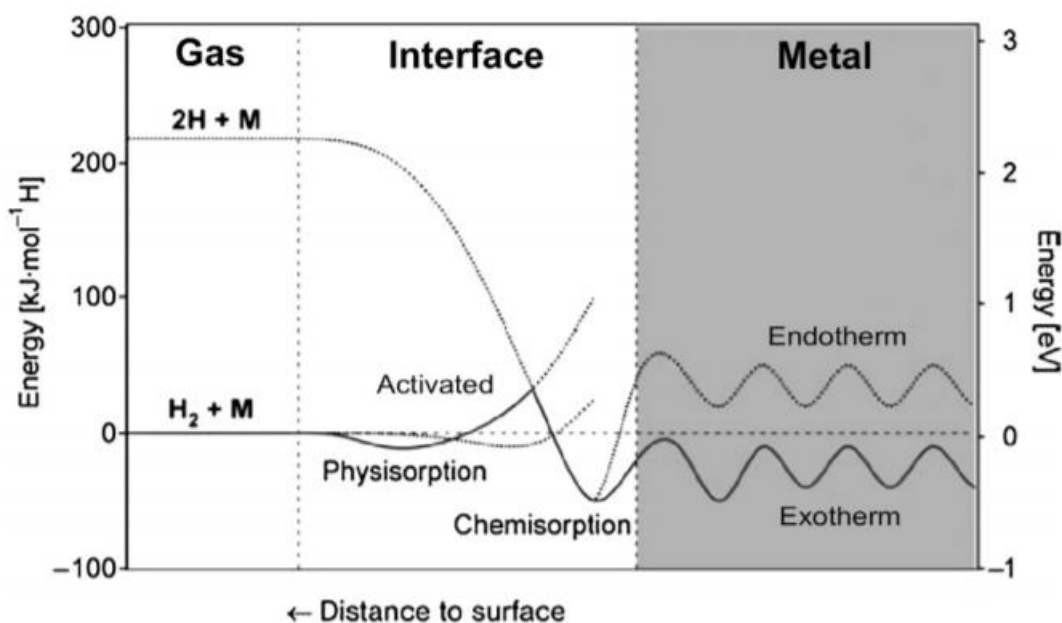
The behavior of hydrogen in metals is an important technical and scientific problem for a wide range of fundamental and applied problems, such as hydrogen embrittlement of materials, metal hydride hydrogen storage, hydrogen permeability of membranes, protective coatings. Most of the interesting properties of metal-hydrogen systems are associated with the small size of the hydrogen atom (0.5 Å). Hydrogen, being the smallest of all atoms, ensures the formation of the hydrogen subsystem with the densest packing in the metal.

Hydrogen enters metals in the form of  $H^{\pm Z}$  ( $Z \leq 1$ ). High-pressure hydrogen gas, electrochemical hydrogen charging, corrosion reactions and exposure to radiation are typical sources of hydrogen in metals.

For gaseous hydrogen under high pressure, the dissolution of hydrogen includes three stages: The first stage is the physical adsorption of hydrogen on a surface with a low absorption energy of 0.03 - 0.05 eV. Physical absorption is reversible and equilibrium is easy to achieve. The second step is chemical adsorption. Chemical interactions occur within the surface atomic layer. Dissociative chemical adsorption of molecular hydrogen (dissociation energy of hydrogen gas molecules equal to  $E \approx 4.47$

eV) occurs on metals with a metal-hydrogen bond energy  $E_{\text{Hads}} \approx E/2 = 2.25 \text{ eV}$ . The third step is the dissolution of hydrogen — the transition between the surface and the subsurface layers of the metal — the diffusion of atomic hydrogen directed against the gradient of hydrogen concentration.

The potential energy curve of hydrogen near the metal surface is shown in Figure 1.



Picture 1 - Lennard-Jones potential of hydrogen approaching a metal surface.

Under external conditions with hydrogen, the metal surface collides with hydrogen molecules and remains on the metal surface through physical adsorption. Some hydrogen molecules dissociate into atomic hydrogen and are chemically adsorbed on the metal surface. Dissociated hydrogen atoms migrate into a metal crystal, vacancies or gaps, forming substitute solid solutions or interstitial solid solutions. As the number of hydrogen atoms increases, the uneven concentration or temperature of the hydrogen forces the hydrogen atoms to diffuse between the gaps of the metal lattice, gradually making the concentration or temperature.

## 6.2 Diffusion of hydrogen in metals

The study of the diffusion and migration of hydrogen in metals is an important aspect of determining the behavior of hydrogen in metals.

Most of the exciting properties of hydrogen metal systems are due to the small

size of the H atom, which leads to high mobility of materials. Namely, in metals, its diffusion coefficient is very high at room temperature and can reach values the same as for ions in aqueous solutions. The physical reasons for the high mobility of H are twofold. On the one hand, H atoms dissolve in interstitial sites and migrate via a direct interstitial mechanism, which does not require vacancies at low concentrations. On the other hand, migration from one site to a neighboring one can occur through quantum mechanical tunneling. The consequences of high mobility H are manifold:

1. Thermal equilibrium is established in a short time at room temperature between H dissolved in the metal and gaseous hydrogen or protons in aqueous solutions. Thus, thermodynamic properties, especially the chemical potential of hydrogen, can be obtained by simply measuring the partial pressure or electrochemical potential.

2. The storage of hydrogen in metals and its use as an energy carrier becomes possible at room temperature.

3. Thermodynamic equilibrium can be achieved between hydrogen and defects at temperatures at which the defects do not annihilate.

4. Hydrogen can be easily redistributed and segregated at defects that arise during processing or during plastic deformation, that is, grain boundaries, dislocations, crack tips. This interaction leads to the capture of hydrogen by defects and a decrease in the energy of defect formation. These effects are important for understanding the metal-hydrogen system.

The method for measuring the diffusion coefficient of hydrogen in a metal usually uses the electrolytic membrane method, thermal extraction method, internal friction method and the elastic aftereffect method, etc., when there is a high hydrogen concentration, the methods of Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction are used for determination.

### **6.3 Experimental part**

The samples selected from transition metals Ti, Zr, Ni, Pd and Pt in the form of plane-parallel plates with various thicknesses.

The choice of materials was determined as by their importance to nuclear, thermonuclear and hydrogen energy problems, and significantly differentiable hydride-forming properties between fourth and tenth metals Groups (VIII B) of the periodic table. Sample shape ensures simplified analytical and numerical modeling of the diffusion and adsorption processes for hydrogen interaction with metals.

The samples were saturated with hydrogen by various method: from gas phase, in electrolytic cell and in hydrogen plasma.

For the saturation from the hydrogen atmosphere at elevated temperature and pressure (Siverts's method) used the automated complex PCI «Gas Reaction Controller».

Electrolytic hydrogenation allows the concentration at the cathode hydrogen ions to be equivalent to the hundreds atmospheres pressure at room temperature or a very high temperature at atmospheric pressure. Electrolytic saturation was carried out in 0.1–1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for 0.5–72 hours at current density 20–200 mA·cm<sup>-2</sup> at room temperature.

For saturation in the hydrogen plasma used an electrodeless high frequency discharge device with a ComdelCB300 generator with continuously adjustable power from 1 to 300 watts. The voltage from the generator supplied to the inductor, exciting the high frequency [HF] field. An inductor located around the quartz tube allows changing the absorbed power and producing gas with different degrees of dissociation. This saturation method ensures the clean of the metal surface with atomic hydrogen, revoke the hydrogen molecules dissociation during absorption, and ensures high reproducibility of the results.

The experimental equipment for studying thermal desorption consists of a high-vacuum chamber, a programmed heating, electron irradiation system for samples (with electron gun), and mass spectrometers as the processes analyzers. An oil-free scroll pump (ISP-250 C) and turbomolecular pumps (Shimadzu EISO4M), (ATH 300) were used to ensure vacuum conditions. Minimum pressure in all analytical chambers is 10<sup>-7</sup> torr. The vacuum gauges used Granville-Philips Stabil-Ion (Granville-Philips Company). The temperature of the sample was measured with a chrome-aluminum

alloy thermocouple. In the measuring chamber on separate flanges, placed a sample holder and a cell for studying hydrogen permeability through metal membranes.

The installation is equipped with an automation system controlled by the computer program and allows linear heating the samples from 20 to 1000 °C with a heating rates from 0.1 to 5 °C·s<sup>-1</sup> with an external coaxial furnace. The choice of a heating rate of 1 deg./s is optimal for experiments and ensures the reliability and reproducibility of results. Increasing the heating rate shifts the position maximum of the hydrogen release toward the high temperature region. This shift is above 1000 °C in the case of Zr and Ti with a thickness about 0.8–0.9 mm, which makes it difficult to maintain a high vacuum in the installation. Too low heating rates will not allow observing TSGR from Pd, Ni, Pt, since a noticeable release of hydrogen occurs already at room temperature and the sample must be cooled. The choice of a heating rate of 1 deg/s is optimal for experiments and ensures the reliability and reproducibility of results.

Samples were placed in a stainless-steel evacuated cell/chamber. Simultaneously, the dependences of the line intensities in the mass spectra of the released gases (up to 6 different gases, including H and H<sub>2</sub>) on the sample temperature were recorded.

## **6.5 Modeling the release of hydrogen from metals**

Let us consider model of the thermally stimulated hydrogen release from a metal plate in the linear heating mode, taking into account the hydrogen atoms recombination on surface and the hydrogen molecules desorption from the plate surface. As we progress in considering the model, we will refer to the results obtained by us and other authors to illustrate the adequacy of the model to the experiment, emerging problems and possible ways to solve them.

### **6.5.1 Model for describing thermally stimulated hydrogen gas evolution**

The diffusion process of hydrogen can describe by the one-dimensional diffusion equation. The  $x$  coordinate is directed perpendicular to the side faces of the



plate, the origin  $x = 0$  in the center of the plate:

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

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

Here  $D(t)$  is the diffusion coefficient,  $E_a$  is the diffusion activation energy,  $T_0$  is the initial sample temperature, and  $\beta$  is the heating rate ( $^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ). In our experiments, the heating is linear and  $\beta$  is constant.

The boundary conditions determined by the diffusion flux density of hydrogen atoms on the left and right sides metal plate with thickness  $d$ :

$$j_H \left( \mp \frac{d}{2}, t \right) = \mp D(t) \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=\mp \frac{d}{2}} = -[v_1 N(t) + v_2 N_1(t) - v_{-s} N_1(t)].$$

Here:

$$D = \frac{l_D^2}{\tau}, \frac{1}{v_D} = \tau_D = \tau_{D0} \exp \left( \frac{E_a}{kT} \right), v_{1,2} = j_H \left( \mp \frac{d}{2}, t \right) \sigma_{1,2}, \sigma_{1,2} = \sigma_{10,20} \exp \left( -\frac{E_{1,2}}{kT} \right), v_{-s}$$

$$= v_{-s0} \exp \left( -\frac{E_{-a}}{kT} \right)$$

where  $l_D$  is the diffusion jump distance, which is  $\sim 3 \text{ \AA}$ , the  $\frac{1}{\tau_{D0}} = v_0 10^{13} \text{ s}^{-1}$  is the frequency diffusion factor taking into account the entropy of activation, i.e. the number of attempts per unit time of the particle to jump, taking into account the restructuring of the activated complex. The  $v_{-s}$  is the rate of hydrogen atoms diffusion jump from the surface to the bulk. The  $\sigma_1$  is capture cross sections of the hydrogen atoms, which diffuse from the bulk to the free regular centers of the crystal lattice with concentration  $N$  ( $< 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). The  $\sigma_2$  is cross sections of impact recombination (Eleye-Rideal (ER) mechanism) diffusion hydrogen atoms from the bulk with adsorbed on the surface hydrogen atoms with concentration  $N_1$ ; and the  $v_{-s} N_1$  is the reverse hydrogen atoms current from the surface to the plate bulk. For the diffusing hydrogen atoms release from the pre-saturated with hydrogen plate into the vacuum, the main contribution to the atoms current density leaving the plate,  $j_H \left( \pm \frac{d}{2}, t \right)$ , is determines by the capture of H atoms by the surface:  $j_H \left( \frac{d}{2}, t \right) (\sigma_1 | 1N + \sigma_2 N_1)$ .

The density of the diffusion flux from the volume to the surface is determine by the rate of capture  $v_1 N$  and recombination  $v_2 N_1$  of hydrogen atoms per unit surface,

reduced by the number of reverse transitions of atoms from the surface to the volume  $v_{-s}N_1$ . Under quasi-equilibrium conditions ( $\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0$ ) diffusion and adsorption-recombination processes occurring on the surface, the flux density of hydrogen atoms passing through the surface of the metal plate is equal to the double flux density of molecules desorbed from the surface  $2v_{-3}N_2$  plus the flux density of desorbed atoms  $v_{-1}N_1$  (unlikely process):

$$j_H \left( \bar{T} \frac{d}{2}, t \right) = v_1 N(t) + v_2 N_1(t) - v_{-s} N_1(t) = 2v_{-3} N_2(t) + v_{-1} N_1(t)$$

Based on the experimental results of hydrogen desorption from titanium of various thicknesses, taking into account various limiting stations, we simulate hydrogen gas evolution from metals.

Obviously, according to the experimental results obtained, it is observed that with an increase in the thickness of the samples, the width of the peak increases; this is the effect of hydrogen diffusion. Therefore, the effect of diffusion will always be taken into account in the simulation.

Taking into account diffusion:

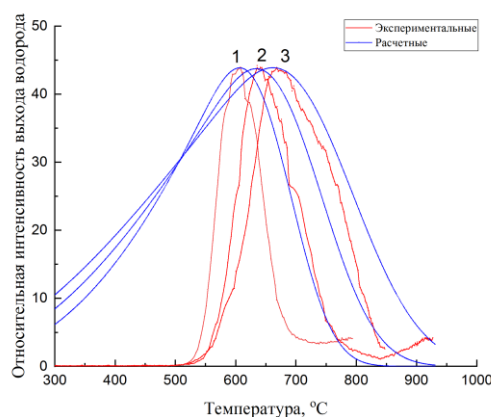


Fig 2 - Dependence of experimental and calculated results on titanium of different thickness with linear heating at a rate of 1 deg/s only taking into account diffusion.

Table 1. Parameters used to simulate hydrogen gas evolution from titanium of different thickness only taking into account diffusion

Sample thickness, mm	$D_0, 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	$E_a, \text{ eV}$
0,17	3,1	0,70
0,5	3,4	0,58
1,05	3,6	0,50

Taking into account diffusion and desorption:

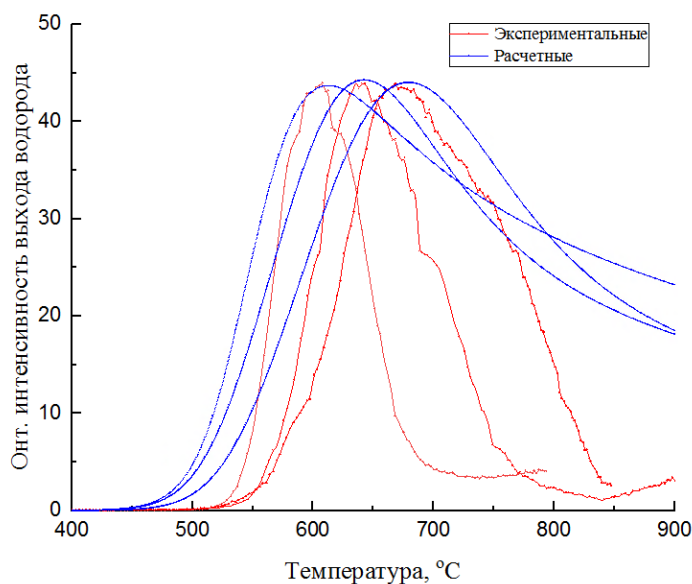


Fig 3 - Dependence of experimental and calculated results on titanium of different thickness upon linear heating at a rate of 1 deg / s, taking into account diffusion and desorption.

Table 2. Parameters used to simulate hydrogen gas evolution from titanium of various thicknesses, taking into account diffusion and desorption

Толщина образца, мм	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{ эВ}$	$E_{rec}, \text{ эВ}$	$\nu_{-30}, \text{ с}^{-1}$
0,17	10	0,55	2,86	$8 \cdot 10^{-9}$
0,5	10	0,55	2,80	$8 \cdot 10^{-9}$
1,05	10	0,55	2,70	$8 \cdot 10^{-9}$

Taking into account diffusion and recombination:

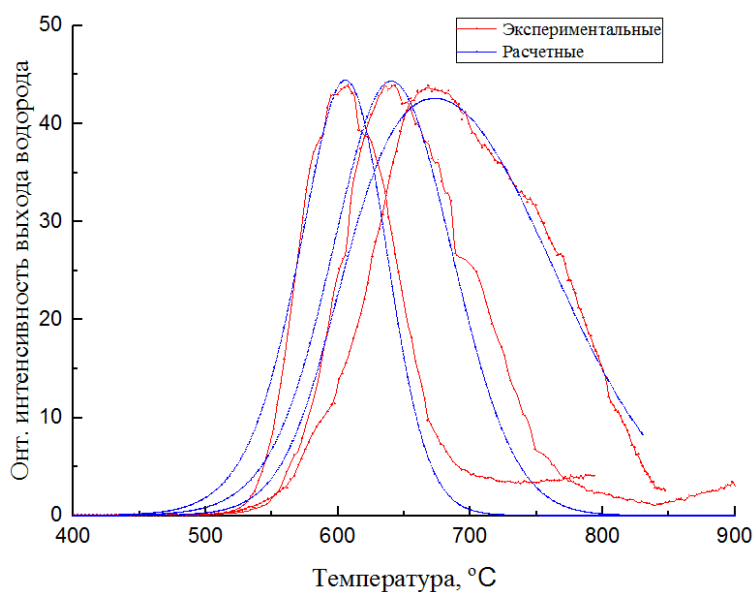


Fig. 4 - Dependence of experimental and calculated results on titanium of various thicknesses upon linear heating at a rate of 1 deg / s, taking into account diffusion and recombination.

Table 3. Parameters used for modeling hydrogen gas evolution from titanium of various thicknesses, taking into account diffusion and recombination

Толщина образца, мм	$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{ эВ}$	$K_0, \text{ см}^2/\text{с}$	$E_k, \text{ эВ}$
0,17	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$
0,5	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$
1,05	10	0,55	3	$8 \cdot 10^{-9}$

We use the same method to simulate zirconium, nickel and palladium to determine the stages that limit the release of hydrogen from them. The results are shown in Figure 5-8. The parameters and boundary conditions used are shown in Tables 3 and 4.

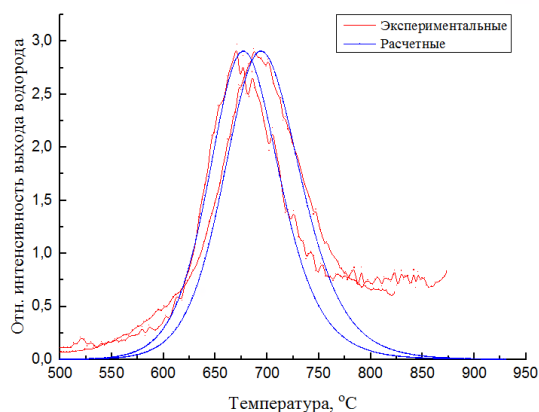


Fig. 5 - Dependence of experimental and calculated results on zirconium of different thickness with linear heating at a rate 1 deg / s.

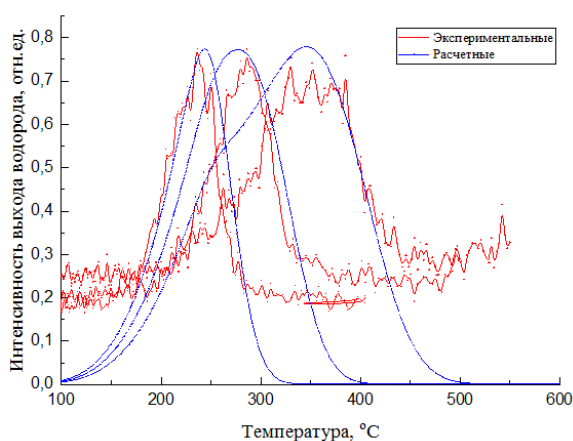


Fig. 6 - Experimental and calculated results on nickel of different thickness with linear heating at a rate 1 deg / s.

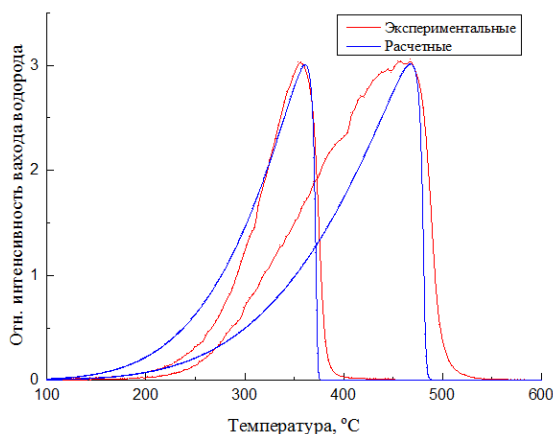


Fig. 7 - Dependence of experimental and calculated results on palladium of various thicknesses upon linear heating at a rate 1 deg / s.

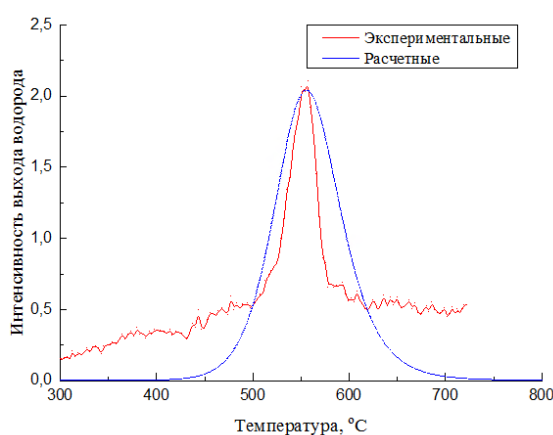


Fig. 8 - Dependence of experimental and calculated results on platinum of various thicknesses upon linear heating at a rate of 1 deg / s.

Table. 3 Parameters used in modeling the release of hydrogen from Ti, Zr, Pt under the condition of thermal heating.

Sample	Ti	Zr	Pt
Boundary condition	$D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) n(0, t)^2$		
$E_{dif}, \text{эВ}$	0,55	0,43	0,25
$D_0, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	10	3,7	6
$K_0, \text{ см}^2/\text{с}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$
$E_K, \text{эВ}$	3	3,3	2,51

Table. 4 Parameters used in modeling the release of hydrogen from Ni, Pd under the condition of thermal heating.

Sample	Ni	Pd
Boundary condition	$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = -v_{диф} n\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N$	
$E_{dif}, \text{эВ}$	0,5	0,23

$D_0, 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{c}$	7,2	1,7
$E_K, \text{ eB}$	0,32	0,47
$K_0, \text{ cm}^2/\text{c}$	$10^{-3}$	$10^{-8}$
$\sigma_I, \text{ cm}^2$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$10^{-17}$
$E_I, \text{ eB}$	0,35	0,38
$E_{pec}, \text{ eB}$	0,41	0,25
$\nu_{-30}, \text{ c}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^8$	$10^{-6}$

According to the calculated results for titanium and zirconium, the limiting stages are diffusion and recombination of hydrogen, and for nickel and palladium, diffusion, recombination, and desorption all play an important role in the process of hydrogen release.

### 6.5.2 Semi-infinite sample

For the sample of the finite  $d$  dimensions, the Fourier's series converges rapidly under the condition:

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

For the semi-infinite sample with thickness exceeding the diffusion shift length ( $d^2 > L_{\text{diff}}^2$ ) (for  $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $t \approx 500 \text{ s}$ ,  $L_{\text{diff}} \approx 0.7 \text{ mm}$ ) with an initial hydrogen distribution  $c(x, 0)$  in a thin layer of thickness  $h$ :

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

With zero boundary conditions:

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

The hydrogen concentration distribution has a continuous eigenvalue spectrum and is determined by the expansion of the Fourier integral in form:

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \int_0^h c(\xi, 0) \left[ e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} - e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right] d\xi.$$

The current density of the atoms across the  $x = 0$  boundary for the uniform initial hydrogen distribution ( $c(x, 0) = c_0$ ):

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

The first term in square brackets provides a zero limit ( $J_H(t=0) = 0$ ). For  $t > 0$ :

$$J_H(t) = \frac{c_0 D(t)}{\sqrt{\pi \int_0^t D(\tau) d\tau}} \left[ 1 - e^{-\frac{h^2}{4 \int_0^t D(\tau) d\tau}} \right].$$

Provided that the diffusion displacement length exceeds the thickness of the hydrogen saturated layer (i.e.  $L_{\text{dif}}^2 = \int_0^t D(\tau) d\tau > h^2$ ), the position of the desorption peaks on the semi-infinite sample will be determined by the thickness of the saturated layer:

$$y_{\text{expy}} = \frac{E_a}{kT_{\text{max}}} \exp\left(\frac{E_a}{kT_{\text{max}}}\right) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\text{max}}}{h^2 \beta} = \pi^2 \left(\frac{1D}{h}\right)^2 \frac{v_{0D} T_{\text{max}}}{\beta}$$

Calculating the hydrogen flux density value, taking into account atomic-molecular processes on the surface:

$$J_{H_2} = 2E_0 \exp\left(-\frac{E_{\Xi}}{kT}\right) (J_H)^2,$$

does not result in good agreement for thin samples (Fig. 9).

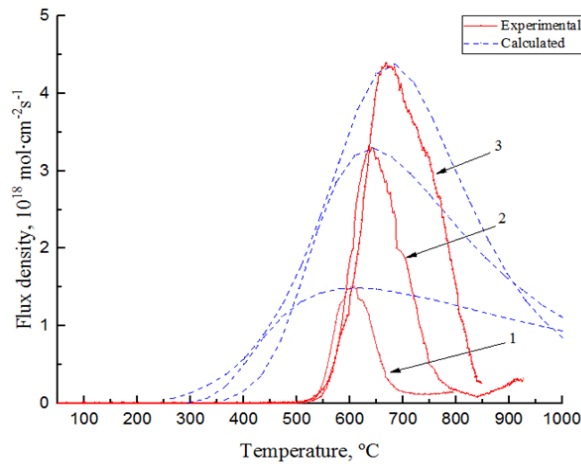


Fig. 9 – Experimental and calculated TSHR spectra (heating rate is  $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) from Ti (VT 1-0) saturated with hydrogen in the  $1\text{M H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  solution, plates with thicknesses  $d$ , mm: 1-0.17, 2-0.5 and 3-1.05;  $t = 6$  h, current density  $j = 200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; the red line - experimental, blue dashed line - calculated results.

However, for a sample with a near-surface hydrogen-saturated layer 1.05 mm thick, the discrepancy, although significant in the half-width of the peaks, already

makes it possible to correctly estimate the value of the diffusion activation energy. It is possible to match the position of the TSHR intensity peaks maxima for samples of the three different thicknesses at one diffusion activation energy ( $E_a = 0.55$  eV) and one value of the preexponential factor  $D_0$ .

Table 6. Approximation of parameters for a "semi-infinite" sample

The subsurface layer thickness saturated by hydrogen, h, mm	0,17	0,5	1,05
$D_0, 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	10	10	10
$E_a, \text{ eV}$	0,55	0,55	0,55
$E_L, \text{ eV}$	0,9	0,59	0,05

The discrepancy between the experimental results obtained for thin samples (0.17, 0.5 mm, Table.6) with the calculations in the model for the semi-infinite samples ( $L_{dif}^2 = \int_0^t D(\tau) d\tau < d^2$ ) confirms the adequacy selected analytical approximations using Fourier's method.

### Conclusion

In this work, we investigated the release of hydrogen into vacuum from metal samples (Ti, Zr, Ni, Pd, and Pt) preliminarily saturated with hydrogen under thermal and radiation heating. The following were received:

The yield of hydrogen during thermal and radiation heating from transition metals (Ti, Zr, Ni, Pd, and Pt), previously saturated with hydrogen by the Sieverst method and the electrochemical method, has been experimentally investigated.

Models of hydrogen desorption from flat metal samples preliminarily saturated with hydrogen under thermal and radiation heating are carried out.

Based on the models carried out using the finite element method in the Matlab system, a program has been created to simulate the desorption of hydrogen from metals, taking into account various limiting stages.

Through a comparison between the obtained experimental and calculated results, the activation energies and pre-exponential factors of various stages of hydrogen desorption were obtained, and the limiting stages were found for specific metals: for titanium, zirconium and platinum, the limiting stages are diffusion and recombination, and for nickel and palladium, diffusion, recombination and desorption



all play an important role.

A model of hydrogen desorption from a semi-infinite sample is carried out, and according to this model, the process of hydrogen release is simulated, it is observed that with an increase in the thickness of the samples, this model can describe well the hydrogen release.

## Приложение В

Программа в MATLAB:

```

options={'Начальная температура (T0, Цельсия)', 'Максимальная температура (T_end,
Цельсия)', 'Величина a=0,5-10 (T=T0+a*t) (Цельсия/с)', 'Толщина металла (d, мм)', 'Время (t_end,
с)', 'Коэффициент диффузии (D0, 10^-3 см^2/с)', 'Энергия активации диффузии атома Н в металле
(E0, эВ)', 'Длина диффузионного скачка (ld, 10^-6 см)', 'Плотность водорода (ro, 10^-4
г/см^3)', 'Энергия активации адсорбции атома Н на поверхности (E1, эВ)', 'Энергия активации
ударном рекомбинации атома Н на поверхности (E2, эВ)', 'Энергия активации
диффузионной рекомбинации атомов Н на поверхности (Ek, эВ)', 'Относительная вероятность
десорбции (v0, 10^7 с^-1)', 'Энергия активации десорбции молекулы Н2 с поверхности (q+E,
эВ)', 'F0', 'k0', 'Ea'};
topic='setting';
lines=1;
def={'a','b','c','d','e','f','g','h','i','j','k','l','m','n','o','p','w'};
h=inputdlg(options,topic,lines,def);
T0=273+eval(h{1});
T_end=273+eval(h{2});
Y=eval(h{3});
L=0.1*eval(h{4});
t_end=eval(h{5});
D0=0.001*eval(h{6});
E=eval(h{7});
ld=1e-8*eval(h{8});
C0=1e21*eval(h{9});
E1=eval(h{10});
E2=eval(h{11});
Ek=eval(h{12});
v0=1e7*eval(h{13});
qE=eval(h{14});
F0=1e21*eval(h{15});
k0=1e13*eval(h{16});
Ea=eval(h{17});
N=1000;
M=1000;
h=L/(N-1);
tao=t_end/(M-1);
t=0;
C=ones(N,1);
T1=ones(M,1);
A=ones(N-1,1);
B=ones(N-1,1);
C1=ones(N-1,1);
F=ones(N-1,1);
alfa=ones(N-1,1);
beta=ones(N-1,1);
I=ones(M,1);
U=ones(M,1);
b=1;
n1=10000000000;
n2=0;
jinfen=0;
for a=1:N

```

```

C(a)=C0;
end
while t<t_end
    t=t+tao;
    T=T0+Y*t;
    if T>=T_end
        T=T_end;
    end
    D=D0*exp(-E/(8.62*0.00001*T));
    eb1=1e-16*exp(-E1/(8.62*0.00001*T));
    eb2=1e-16*exp(-E2/(8.62*0.00001*T));
    ke=1e-11*exp(-Ek/(8.62*0.00001*T));
    n0=1e15;
    n=n0-n1-n2;
    k=k0*exp(-Ea/(8.62*0.00001*T));
    jinfen=jinfen+k*tao;
    fai=2*k*F0*exp(-jinfen);
    alfa(1)=2*D*tao/(h^2+2*D*tao*(1+h/ld));
    beta(1)=h^2*C(N)/(h^2+2*D*tao*(1+h/ld));
    for a=2:N-1
        A(a)=D/h^2;
        B(a)=2*D/h^2+1/tao;
        C1(a)=D/h^2;
        F(a)=-C(a)/tao-fai;
        alfa(a)=A(a)/(B(a)-C1(a)*alfa(a-1));
        beta(a)=(C1(a)*beta(a-1)-F(a))/(B(a)-C1(a)*alfa(a-1));
    end
    C(N)=(h^2*C(N)+2*D*tao*beta(N-1))/(h^2+2*D*tao*(h/ld+1-alfa(N-1)));
    c=N-1;
    while c>1
        C(c)=alfa(c)*C(c+1)+beta(c);
        c=c-1;
    end
    n1=n1+tao*(C(N)*D/ld)*eb1*n-tao*ke*n1^2;
    v1=tao*v0*exp(-qE/(8.62*0.00001*T));
    if v1>=1
        v1=1;
    end
    n2=n2+tao*ke*n1^2+tao*(C(N)*D/ld)*eb2*n1-v1*n2;
    I(b)=v1*n2/tao;
    T1(b)=T-273;
    b=b+1;
end;
plot(T1, I);
set(gca, 'XLim',[0 T_end]);
xlabel('Температура (Т, Цельсия)');
ylabel('Выход водорода из метала');

```