

Школа Инженерная Школа Ядерных Технологий  
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика»  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение Экспериментальной Физики

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>Структурно-фазовое состояние многослойных хромсодержащих покрытий при высокотемпературном окислении</b>

УДК 621.793:669.268.017.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Пирожков Алексей Владимирович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ	Сыртанов Максим Сергеевич	К.Т.Н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	Д.Т.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		

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
<b>Универсальные компетенции</b>	
<b>УК(У)-1</b>	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий.
<b>УК(У)-2</b>	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла.
<b>УК(У)-3</b>	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели.
<b>УК(У) -4</b>	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах), для академического и профессионального взаимодействия.
<b>УК(У)-5</b>	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия.
<b>УК(У)-6</b>	Способен определить и реализовать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки.
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
<b>ОПК(У)-3</b>	Способностью к активной социальной мобильности, организации научно-исследовательских и инновационных работ;
<b>ОПК(У)-4</b>	Способностью адаптироваться к изменению научного профиля своей профессиональной деятельности, социокультурных и социальных условий деятельности;
<b>ОПК(У)-5</b>	Способностью использовать свободное владение профессионально-профилированными знаниями в области компьютерных технологий для решения задач профессиональной деятельности, в том числе находящихся за пределами направленности (профиля) подготовки;
<b>ОПК(У)-6</b>	Способностью использовать знания современных проблем и новейших достижений физики в научно-исследовательской работе;
<b>ОПК(У)-7</b>	Способностью демонстрировать знания в области философских вопросов естествознания, истории и методологии физики.

<b>Профессиональные компетенции</b>	
<b>ПК(У)-2</b>	Способностью свободно владеть разделами физики, необходимыми для решения научно-инновационных задач, и применять результаты научных исследований в инновационной деятельности.
<b>ПК(У) -3</b>	Способностью принимать участие в разработке новых методов и методических подходов в научно-инновационных исследованиях и инженерно-технологической деятельности.
<b>ПК(У)-6</b>	Способностью 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.
<b>ПК(У)-7</b>	Способностью руководить научно-исследовательской деятельностью в области физики обучающихся по программам бакалавриата.
<b>ДПК(У)-1</b>	Способностью 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 и критически оценивать полученные результаты.
<b>ДПК(У)-2</b>	Способностью 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 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:

<b>Магистерской диссертации</b>
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ01	Пирожков Алексей Владимирович

Тема работы:

<b>Структурно-фазовое состояние многослойных хромсодержащих покрытий при высокотемпературном окислении</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--	--

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Покрытия CrN/Cr различной архитектуры на сплаве Э110</li> <li>• Высокотемпературное окисление на воздухе</li> <li>• Рентгеновская дифракция</li> <li>• In situ дифрактометрия с применением синхротронного излучения</li> </ul>
---	--

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Обзор литературных источников</li> <li>• Нанесение многослойных CrN/Cr покрытий</li> <li>• Проведение высокотемпературного окисления на воздухе</li> <li>• Анализ структурно-фазового состояния образцов до и после окисления</li> <li>• Проведение in situ исследований с использованием синхротронного излучения</li> <li>• Социальная ответственность</li> <li>• Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</li> <li>• Заключение</li> </ul>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Рисунок 3.2.1. – СЭМ изображения микроструктуры поперечного сечения осажденных покрытий на кремниевых подложках а- однослойное покрытие Cr, б – CrN/Cr-500, в – CrN/Cr-250; г – CrN/Cr-50</li> <li>• Рисунок 3.5.1. Дифрактограммы, полученные при атмосферном окислении однослойных покрытий при температуре 1100°C и разном времени: 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 -30 мин, 4 – 40 мин</li> <li>• Рисунок 3.5.4. Изменение фазового состава в зависимости от времени окисления образцов для многослойных покрытий CrN/Cr</li> <li>• Рисунок 3.6.6. Изменение фазового состава образца Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-50 в течении 20 минут выдержки при температуре 1250°C</li> <li>• Рисунок 3.6.8. Изменение фазового состава образца Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-500 в течении 20 минут выдержки при температуре 1250°C</li> </ul>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Рыжакина Татьяна Гавриловна, доцент ОСГН</p>

Социальная ответственность	Федорчук Юрий Митрофанович, профессор ООД
Иностранный язык	Лахотюк Любовь Андреевна, старший преподаватель ОИЯ
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
2. Материалы и методы	
3. Результаты эксперимента	

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

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Пирожков Алексей Владимирович		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>		
ОБМ01	Пирожков Алексей Владимирович		
<b>Школа</b>	ИЯТШ	<b>Отделение</b>	Отделение экспериментальной физики
<b>Уровень образования</b>	Магистратура	<b>Направление / специальность</b>	03.04.02 Физика конденсированного состояния
<b>Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:</b>			
Определение фазового состава образцов с многослойным покрытием CrN/Cr после высокотемпературного окисления		Работа с научной литературой, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах	
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>			
1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив разработки проекта с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения		Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта	
2. Планирование и формирование бюджета разработки		Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение бюджета научного исследования	
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности разработки		Проведение оценки экономической эффективности, ресурсоэффективности и сравнительной эффективности различных вариантов исполнения	
<b>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):</b>			
<p align="center">1. Оценка конкурентоспособности технических решений</p> <p align="center">2. Матрица SWOT</p> <p align="center">3. График проведения и бюджет проекта</p> <p align="center">4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности разработки</p>			
<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	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБМ01	Пирожков Алексей Владимирович		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБМ01	Пирожков Алексей Владимирович

<b>ШКОЛА</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	Отделение экспериментальной физики
<b>Уровень образования</b>	Магистр	<b>Направление/специальность</b>	03.04.02 Физика конденсированного состояния

**Тема дипломной работы: «Структурно-фазовое состояние многослойных хромсодержащих покрытий при высокотемпературном окислении»**

<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Исследования покрытий Cr нанесенных на подложку Zr с помощью рентгеновского дифрактометра «SHIMADZU XRD-7000S»
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Производственная безопасность</b> 1.1. Анализ выявленных вредных факторов <ul style="list-style-type: none"> <li>• Природа воздействия</li> <li>• Действие на организм человека</li> <li>• Нормы воздействия и нормативные документы (для вредных факторов)</li> <li>• СИЗ коллективные и индивидуальные</li> </ul> 1.2. Анализ выявленных опасных факторов : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Термические источники опасности</li> <li>• Электроопасность</li> <li>• Пожароопасности</li> </ul>	1. Вредные факторы: 1.1 Недостаточная освещенность; 1.2 Нарушения микроклимата, оптимальные и допустимые параметры; 1.3 Шум, ПДУ, СКЗ, СИЗ; 1.4 Повышенный уровень электромагнитного излучения, ПДУ, СКЗ, СИЗ; 1.5. Ионизирующее излучение, ПДД, СКЗ, СИЗ; 2. Опасные факторы: 2.1 Электроопасность; класс электроопасности помещения, безопасные номиналы I, U, R <sub>заземления</sub> , СКЗ, СИЗ; Проведен расчет освещения рабочего места; представлен рисунок размещения светильников на потолке с размерами в системе СИ; 2.2 Пожароопасность, категория пожароопасности помещения,



	марки огнетушителей, их назначение и ограничение применения; Приведена схема эвакуации.
<b>2. Экологическая безопасность:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Выбросы в окружающую среду</li> <li>Решения по обеспечению экологической безопасности</li> </ul>	Наличие промышленных отходов (бумага-черновики, вторцвет- и чермет, пластмасса, перегоревшие люминесцентные лампы, оргтехника и способы их утилизации;
<b>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</li> <li>разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</li> </ul>	Рассмотрены 2 ситуации ЧС: 1) природная – сильные морозы зимой, (аварии на электро-, тепло-коммуникациях, водоканале, транспорте); 2) техногенная – несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место (возможны проявления вандализма, диверсии, промышленного шпионажа), представлены мероприятия по обеспечению устойчивой работы производства в том и другом случае.
<b>4. Перечень нормативно-технической документации.</b>	– ГОСТы, СанПиНы, СНиПы

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ТПУ	Федорчук Ю.М.	Д.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Пирожков А.В.		

**Задание согласовано (Дата)**

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки 03.04.02 «Физика»

Уровень образования Магистратура

Отделение школы (НОЦ) Отделение Экспериментальной физики

Период выполнения \_\_\_\_\_

Форма представления работы:

Магистерская диссертация
--------------------------

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

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.02.2022	Аналитический обзор литературы	15
15.02.2022	Нанесение покрытий, проведение высокотемпературного окисления	15
15.04.2022	Проведение исследования структурно-фазового состояния	20
01.05.2022	Анализ результатов	15
25.05.2022	Социальная ответственность	15
25.05.2022	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
31.05.2022	Заключение	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ	Сыртанов Максим Сергеевич	К.Т.Н.		

**СОГЛАСОВАНО:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой – руководитель отделения направах кафедры	Лидер Андрей Маркович	Д.Т.Н.		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 140 с., 69 рис., 37 табл., 48 источников, 1 прил.

Ключевые слова: многослойные покрытия CrN/Cr, авария с потерей теплоносителя, циркониевый сплав Э110, *in situ* дифракция, структурно-фазовое состояние, взаимная диффузия хрома и циркония, высокотемпературное окисление.

Объектом исследования являются многослойные покрытия CrN/Cr различной архитектуры, нанесенные на подложку из циркониевого сплава Э110

Цель работы – изучение структурно-фазового состояния циркониевого сплава Э110 с многослойными покрытиями CrN/Cr различной архитектуры при высокотемпературном окислении.

В процессе исследования проводились нанесение покрытий, методом магнетронного распыления, высокотемпературное окисление, структурно-фазовый анализ, *in situ* исследования с использованием синхротронного излучения.

В результате исследования: продемонстрировано, что в образцах с многослойным покрытием в результате окисления фазовый состав представлен:  $Zr_3O$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  в моноклинной и тетрагональной модификациях,  $ZrN$ ,  $CrN$ ,  $Cr_2N$ ; установлено, что многослойные покрытия эффективнее предотвращают взаимную диффузию атомов хрома и циркония за счет образования слоя  $ZrN$  на границе покрытие-подложка.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: Многослойные покрытия CrN/Cr с толщинами индивидуальных слоев 50,250,500 нанометров, с внешним слоем Cr толщиной 3 микрометра.

Степень внедрения: работа находится на стадии эксперимента и оценки качества покрытий, подверженных высокотемпературному окислению. Уровень готовности TRL 2.

Область применения: промышленность, связанная с производством тепловыделяющих оболочек водо-водяных энергетических реакторов.

Экономическая эффективность/значимость работы: данная работа имеет значимость в рамках обеспечения безопасности атомных реакторов. Нанесение покрытий на тепловыделяющий элемент не существенно повышает стоимость его производства.

В будущем планируется проведение цикла испытаний, имитирующих аварию с потерей теплоносителя, проведение коррозионных испытаний в среде водяного пара.

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	<b>15</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	<b>18</b>
1.1. Краткая характеристика проблемы .....	18
1.2. Потенциальные материалы для модификации тепловыделяющих оболочек .....	20
1.3. Покрытия на основе нитридов .....	26
1.4. Покрытия на основе хрома.....	32
<b>Глава 2. Материалы и методы</b> .....	<b>37</b>
2.1. Подготовка образцов .....	37
2.2. Нанесение покрытий .....	37
2.3. Испытание на окисление .....	39
2.4. Анализ структурно-фазового состояния .....	39
<b>Глава 3. Результаты эксперимента</b> .....	<b>43</b>
3.1. Фотографии образцов до и после окисления .....	43
3.2. Сканирующая электронная микроскопия исходных покрытий .....	44
3.3. Оптическая микроскопия после окисления .....	45
3.4. Результаты коррозионного привеса .....	48
3.5. Ex situ дифракция .....	49
3.6. In situ дифракция .....	53
3.7. Исследования при сверхвысоких температурах .....	59
<b>Глава 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</b> .....	<b>63</b>
4.1. Предпроектный анализ .....	63
4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования .....	63
4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	64
4.1.3. SWOT-анализ .....	66
4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации .....	68

4.1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования .....	70
4.2. Инициация проекта .....	71
4.3. Планирование управления научно-техническим проектом .....	72
4.3.1. План проект .....	73
4.4. Бюджет научного проекта .....	75
4.5. Операционные затраты .....	82
4.5.1. Организационная структура проекта .....	82
4.5.2. План управления коммуникациями проекта .....	83
4.5.3. Реестр рисков проекта .....	83
4.6. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности .....	84
4.6.1. Оценка абсолютной эффективности исследования .....	84
4.6.2. Оценка сравнительной эффективности исследования .....	89
<b>Глава 5 Социальная ответственность .....</b>	<b>93</b>
Введение .....	93
5.1. Производственная безопасность .....	93
5.1.1. Отклонение показателей микроклимата.....	93
5.1.2. Превышение уровня шума .....	95
5.1.3. Повышенный уровень электромагнитных излучений .....	96
5.1.4. Ионизирующее излучение .....	98
5.1.5. Поражение электрическим током .....	100
5.1.6. Освещенность .....	101
5.1.7. Пожарная опасность .....	105
5.2. Экологическая безопасность .....	107
5.2.1. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду .....	107
5.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	108
5.3.1. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований .....	108

5.3.2. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС .....	109
<b>Заключение</b> .....	<b>110</b>
<b>Приложение А</b> .....	<b>111</b>
<b>Приложение Б Раздел на иностранном языке</b> .....	<b>114</b>
<b>Список литературы</b> .....	<b>136</b>

## Введение

Атомная энергетика на сегодняшний день является одним из самых эффективных способов получения большого количества энергии при минимальных затратах. Несмотря на современные тенденции развития альтернативных источников энергии, найти такую же выгодную альтернативу ядерной энергетике, особенно в промышленных областях, просто невозможно. Однако высокая энергетическая эффективность сопряжена с большой угрозой окружающей среде и человеческому здоровью и даже жизни. Произошедшая 26 апреля 1986 года трагедия на 4 энергоблоке в городе Чернобыль продемонстрировала, что может случиться, если не создать множество систем безопасности для подобного типа энергетике. С того момента в области безопасности ядерной энергетике произошли глобальные изменения. Однако, авария в трех энергоблоках «Fukushima Daiich» в марте 2011 года [1] продемонстрировала, что меры безопасности все еще далеки от совершенства.

Данный инцидент поставил перед научными группами вопрос об альтернативных материалах для защиты тепловыделяющих оболочек (ТВЭЛ) при эксплуатации легководных реакторов (ЛВР) при аварийных ситуациях. На сегодняшний день разработан ряд покрытий способный функционировать при штатном режиме работы реактора (360°C, 18,6 МПа). Однако, большинство из них демонстрируют низкую надежность при возникновении аварийных ситуаций, сопровождающихся резким повышением температуры. В связи с этим атомная промышленность заинтересована в исследованиях материалов, способных повысить безопасность реакторов в случае возникновения аварий с потерей теплоносителя (Loss of Coolant Accidents или LOCA), которая характеризуется температурой ~ 1200°C и высокой интенсивностью коррозионных процессов. [2].

Следует отметить, что в качестве решения подобной проблемы существует два принципиально разных подхода. Один из них подразумевает замену самого материала из которого изготавливается ТВЭЛ, в то время как второй подразумевает нанесение покрытий на уже существующие соединения на основе



Zr. В таком случае к покрытиям, предназначенным для нанесения на цирконий предъявляется ряд требований, а именно: малое сечение захвата тепловых нейтронов, низкая водородопроницаемость, высокая коррозионная и радиационная стойкость, адгезионная прочность и высокая износостойкость. Особые требования предъявляются к стойкости материалов к высокотемпературному окислению и растрескиванию под действием механических воздействий (например, на этапе изготовления тепловыделяющих сборок или при циклических деформациях Zr оболочек в турбулентном потоке теплоносителя) и микронапряжений, создаваемых в покрытии за счёт разницы коэффициентов температурного расширения материала покрытия и циркониевого сплава.

В настоящее время наиболее подходящим материалом для подобных покрытий является Cr, так как он соответствует заявленным критериями. Однако, при температурах  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$  наблюдается активная взаимная диффузия между атомами Cr и Zr, что приводит к образованию эвтектической фазы  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  и росту микрозерен  $\text{ZrO}_2$  на границах зёрен хрома, что усиливает диффузию кислорода к циркониевому сплаву Э110. В результате этого происходит растрескивание покрытие, что приводит к ускорению процесса окисления и потери защитных свойств ТВЭЛов.

Для предотвращения данных процесс предлагается использовать защитные покрытия с оптимальным элементным и фазовым составом, целью которого будет повышение коррозионной и радиационной стойкости, стойкости к тепловому удару, трещиностойкости и износостойкости циркониевого сплава в штатных условиях эксплуатации и при возможных аварийных условиях

**Целью** представленной работы является изучение структурно-фазового состояния циркониевого сплава Э110 с многослойными покрытиями CrN/Cr различной архитектуры при высокотемпературном окислении.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- Сформировать однослойные и многослойные покрытия на основе хрома и нитрида хрома методом реактивного магнетронного распыления.

- Провести высокотемпературное окисление циркониевого сплава с однослойными и многослойными покрытиями.

- Установить закономерности изменения структурно-фазового состояния сформированных покрытий при высокотемпературном окислении.

Положения, выносимые на защиту:

1. Формирование многослойных хромовых покрытий CrN/Cr различной архитектуры на циркониевом сплаве Э110 методом магнетронного распыления приводит к увеличению коррозионной стойкости на воздухе при 1100 °С.
2. Механизм подавления взаимной диффузии хрома и циркония, заключающийся в формировании барьерного слоя ZrN в результате разложения фаз нитрида хрома различной стехиометрии.

## Глава 1 Литературный обзор

### 1.1. Краткая характеристика проблемы

На данный момент основным материалом для оболочек ТВЭЛов реакторов типа водо-водяных ядерных реакторов (ВВЭР) является цирконий. Это связано с его малым захватом сечения тепловых нейтронов и высокими механическими характеристиками. Однако, в результате процесса окисления образуется оксид циркония  $ZrO_2$ , который является хрупким материалом и быстро разрушается. Важно понимать и то, что в случае аварийной ситуации возникает проблема не только температуры, но и давления водяного пара.

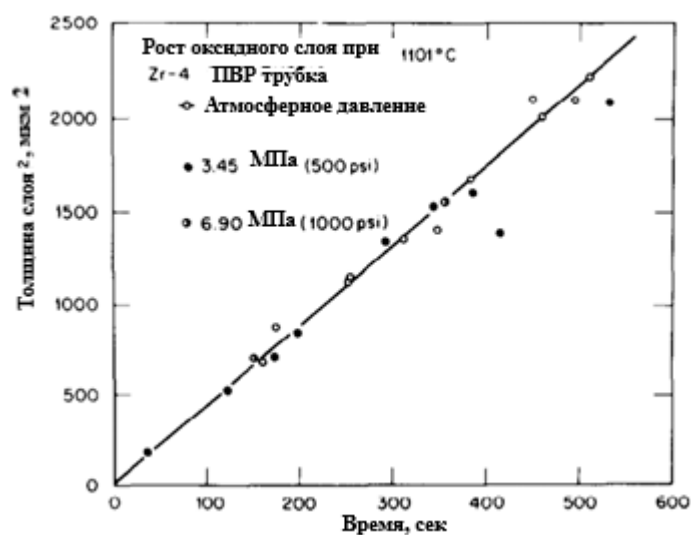


Рисунок 1.1.1. Рост оксидного слоя во время окисления НКТ Sandvik из Zircaloy -4 ПВР при 1101°C в паре при 3,45 МПа (500 фунт / кв. Дюйм) и атмосферном давлении. Сплошная линия представляет данные для окисления при атмосферном давлении [4]

Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [4], где был проведен ряд экспериментов посвященной процессу образования оксидов при двух температурах 900 и 1100°C. В результате было выявлено, что механизм окисления в водяном паре при 1100°C согласуется с данными окисления при атмосферном давлении, проведенными в работе [5] и на рисунках 1.1.1. и 1.1.2.

Исходя из этого можно сказать, что давление не оказывает существенного влияния на процесс окисления образцов при 1100°C.

Также в работе представлен сводный график зависимости образования оксидного слоя при различных давлениях при температуре 900°C и представлен на рисунке 1.1.3.

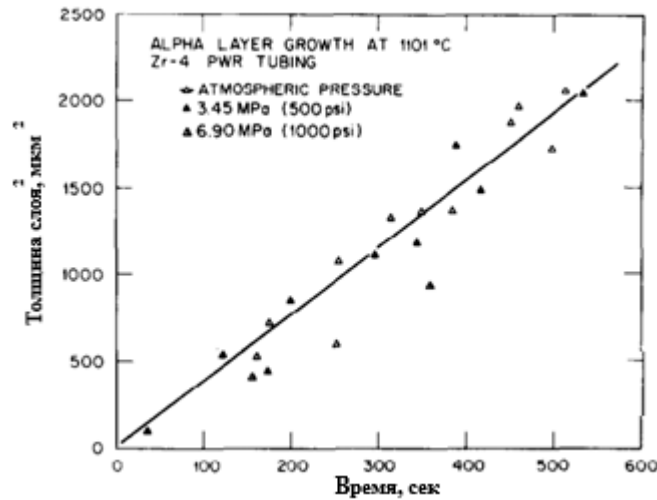


Рисунок 1.1.2. Рост альфа-слоя при окислении НКТ Sandvik из Zircaloy -4 ПВР при 1101°C в паре при 3,45 МПа, 6,90 и при атмосферном давлении. Сплошная линия представляет данные для окисления при атмосферном давлении [4]

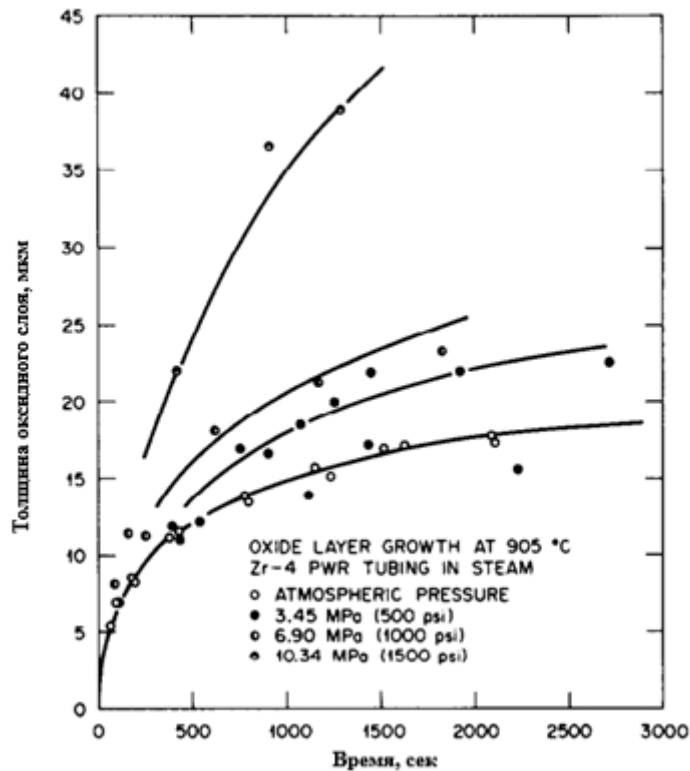


Рисунок 1.1.3. Линейный график роста оксидного слоя при окислении НКТ Sandvik Zircaloy -4 ПВР при 905°C в паре при различных давления [4]

Важным выводом является то, что увеличение давления водяного пара напрямую влияет на скорость окисления образца, что и продемонстрировано на рисунке 1.1.3. Но также можно выявить и зависимость того, что для всех образцов наблюдается снижение скорости окисления в зависимости от времени.

Подобное различие связано с разным видом структуры самого оксида циркония. При  $900^{\circ}\text{C}$  образовывается преимущественно моноклинная модификация, а при температурах  $1100^{\circ}\text{C}$  и выше – тетрагональная. Также стоит отметить, что при температуре около  $1200^{\circ}\text{C}$ , реакция становится самокаталитической. В результате реакции цирконий – водяной пар происходит образование значительных уровней содержания водорода, что приводит к охрупчиванию материала [6].

Высокая скорость окисления свидетельствует о том, что в случае возникновения аварийной ситуации окисление циркония произойдет в течение нескольких сотен секунд, поэтому нельзя допустить даже начала процесса окисления. В связи с этим, главной задачей применения защитного покрытия становится замедление начала процесса окисления. Помимо этого, материал покрытия должен обладать хорошими адгезионными свойствами, стойкостью к высокотемпературному окислению и растрескиванию под действием механических воздействий и микронапряжений, создаваемых в покрытии за счёт разницы коэффициентов температурного расширения материала покрытия и циркониевого сплава.

## **1.2. Потенциальные материалы для модификации тепловыделяющих оболочек**

Для защиты ТВЭЛов рассматривается широкий спектр различных потенциальных материалов. В них включаются работы по модификации уже существующих хромовых покрытий, о которых будет рассказано в пункте 1.4-1.5 так и принципиально новые типы материалов [6,7]. В качестве потенциальных кандидатов в работе [6] были материалы, представленные покрытиями на основе хрома, алюминия и кремния. Данные типы покрытия

рассматриваются из-за образования оксидов хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), которые препятствуют окислению подложки из циркония [8]. Подобный тип покрытий хорошо продемонстрировал себя в условиях высокотемпературного окисления при относительно длительном сроке службы ( $>1000$  ч) кандидаты смогли обеспечить защиту до  $1000^\circ\text{C}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); до  $1400^\circ\text{C}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); и до  $1700^\circ\text{C}$  ( $\text{SiO}_2$ ). Однако, проводимые исследования происходили при окислении на воздухе. В случае же возникновения аварии на реакторе происходит выделение большого количества водяного пара или пароводородных смесей. В среде с высокотемпературным паром отложения оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , в частности, образуют летучие гидроксидные частицы, которые могут снизить предел их использования при высоких температурах по сравнению с воздухом на сотни градусов [9]. Следует отметить также и то, что вышеперечисленные материалы непригодны для использования при высокотемпературном окислении в водяном паре при длительном периоде времени.

В качестве возможных покрытий были рассмотрены [6]:

1. SiC с химическим осаждением из паровой фазы (ХОГФ) SiC
2. Наноинфильтрированный-переходно-эвтектический (NITE) SiC
3. Сплав FeCrAl PM2000
4. Деформируемые бинарные сплавы с различным процентным содержанием хрома Fe-xCr (x = 15, 20 и 25%)
5. Образцы, изготовленные из материалов Zircaloy - 2 и Zircaloy – 4
6. Образцы из нержавеющей стали марок 304L, 317L, 321L and 347 (16-19 мас.% Cr)

Химический состав каждого из материалов представлен в таблице 1. Вышеперечисленные материалы подвергались выдержке равной 8 часам в водяном паре с давлением равным 1МПа при температурах  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ .

При температурах  $800^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  происходило значительное окисление циркониевые сплавов, но соединение Zircaloy – 4 демонстрировала меньшую

степень окисления материала при данных температурах, что представлено на рисунке 1.2.1. При температуре 1200°C оба сплава прореагировали с водяным паром и превратились в оксид.

Таблица 1 Анализируемые составы (мас.%) Методами индуктивно-связанной плазмы и горения [6]

Сплав	Fe	Zr	Ni	Cr	Al	Mo	Sn	Mn	Si	C	O	Y	Ti
Zircaloy-2	0,14	98,13	0,05	0,1	-	-	1,42	-	0,01	0,019	0,115	-	-
Zircaloy-4	0,22	98,23	-	0,11	-	-	1,27	-	0,01	0,016	0,118	-	-
304L	70,63	-	8,27	18,78	0,01	0,27	0,01	0,73	0,42	0,028	-	-	-
317L	64,15	-	11,86	18,88	-	3,13	-	0,62	0,38	0,023	-	-	-
321L	69,93	-	9,47	17,69	0,03	0,24	0,01	1,14	0,45	0,033	-	-	-
347L	68,88	-	9,97	17,52	-	0,16	-	1,8	0,66	0,04	-	-	-
Fe-15Cr	85,14	-	<0,01	14,81	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	0,003	0,004	-	-
Fe-20Cr	80,29	-	<0,01	19,65	<0,01	<0,01	-	<0,01	0,01	0,002	0,003	-	-
Fe-25Cr	74,58	-	-	25,34	-	-	-	-	0,02	0,004	0,037	-	-
PM 2000	74,58	-	0,1	18,92	5,1	0,01	-	0,11	0,04	0,01	0,25	0,37	-
NITE-SiC	0,32	-	0,04	0,09	0,38	-	-	-	67,8	27,74	-	0,44	0,45
CVD-SiC	-	-	0,01	-	-	-	-	-	69,8	30,17	-	-	-

Результаты сканирующей электронной микроскопии также подтвердили активное образование оксидов при данной температуре. А также тот факт, что при 1200°C возникает разрушения данного материала, что и представлено на рисунке 1.2.2.

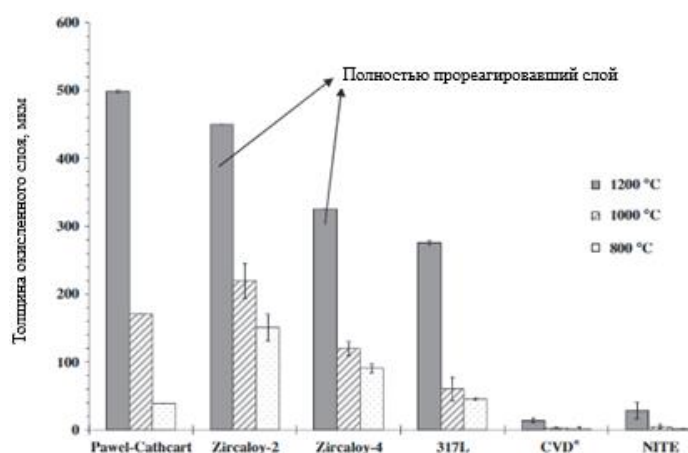


Рисунок 1.2.1 Окисление циркониевых сплавов, стали 317L и NITE SiC после 8-часовой выдержки при 800°C, 1000°C и 1200°C в паре с давлением 1 МПа.

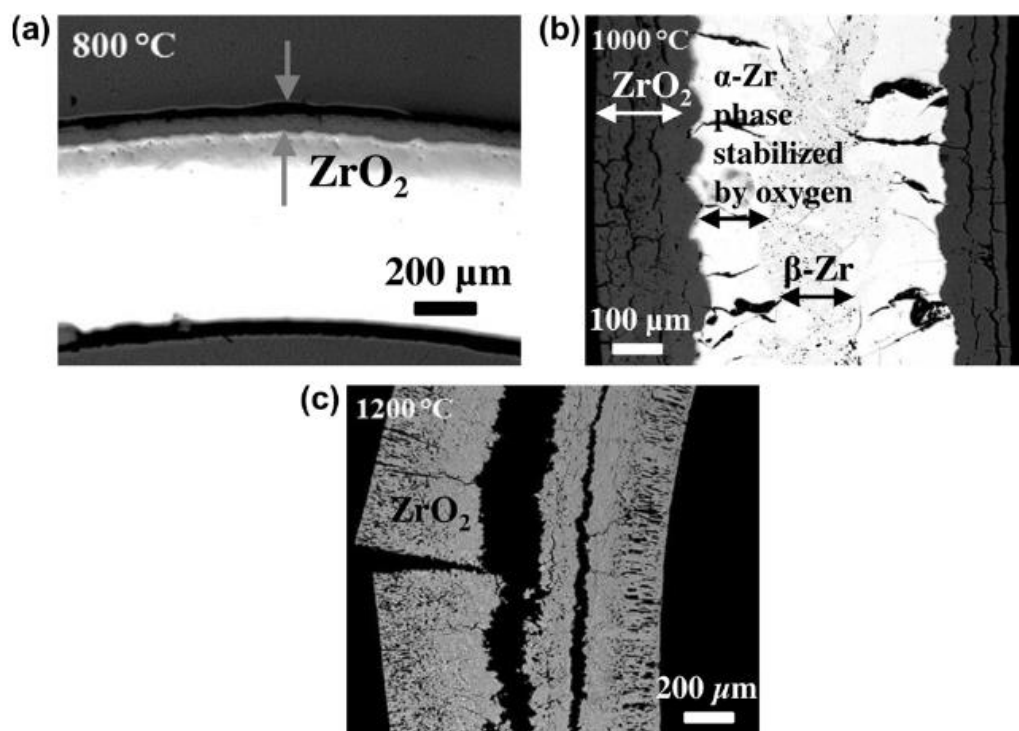


Рисунок 1.2.2. Результаты оптической микроскопии поперечного сечения Zircaloy -2 после выдержки в течение 8 ч в паре с давлением 1 МПа (а) 800°C, (b) 1000°C и (с) 1200°C. [6]

Гораздо меньшее окисление при данным температурах продемонстрировали стали 304L, 317L, 321L and 347 (на рисунке 1.2.1. демонстрируется результат стали 317L, как наилучшей из данной линейки). Однако, данный результат тоже нельзя считать удовлетворительным так, как половина образца была израсходована на образование оксида до нагрева до температуры 1200°C, что продемонстрировано на рисунке. 1.2.3.

Напротив, NITE SiC демонстрирует меньшую толщину окисленного слоя в диапазоне температур 800–1200°C в сжатом паре. При 800 и 1000°C потери материала для NITE SiC были незначительны, что демонстрируют рисунки 1.2.1. и 1.2.4. Для образцов NITE SiC при 1200°C зафиксировано образование трещин с пористой окалиной кремнезема толщиной 100 мкм



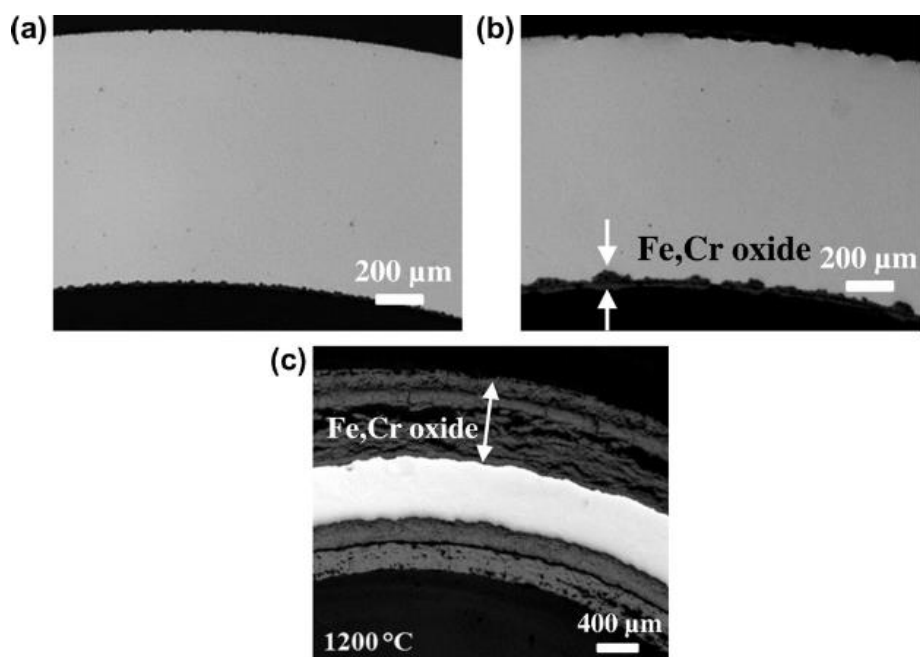


Рисунок 1.2.3. Результаты оптической микроскопии поперечных сечений нержавеющей стали 317L после выдержки в течение 8 ч в паре с давлением 1 МПа (a) 800°C, (b) 1000°C и (c) 1200°C[6]

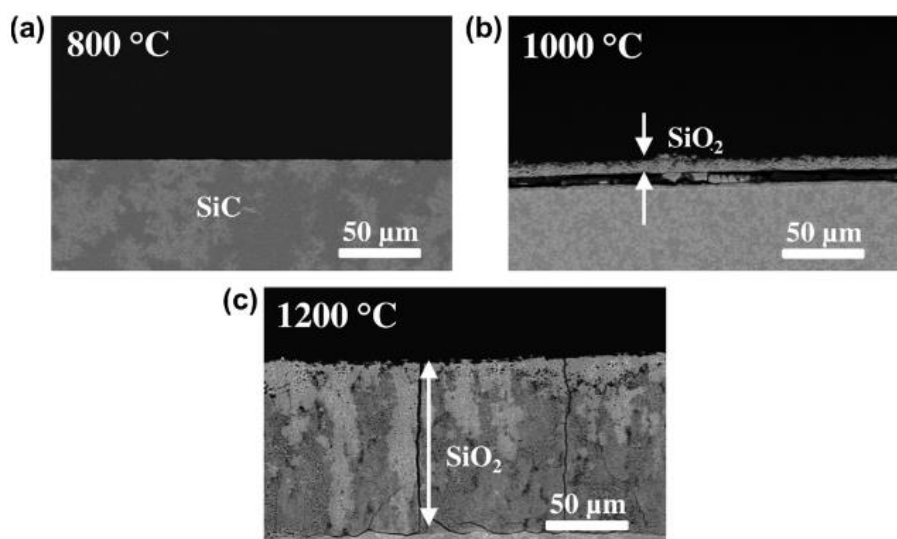


Рисунок 1.2.4. Результаты сканирующей микроскопии поперечных сечений NITE SiC после выдержки в паре с давлением 1 МПа в течение 8 ч при 800°C (a), 1000°C (b) и 1200°C (c)[6]

Следующим этапом исследования стало создание максимально агрессивной среды (температура 1200°C и давление 0,34 МПа) и дальнейшая проверка стальных соединений и материалов типа Fe-xCr. В данном цикле исследований не участвовали образцы из Zircaloy разных модификаций, так как они проявили низкую стойкость к окислению ранее. Результаты исследований представлены на рисунке 1.2.5.

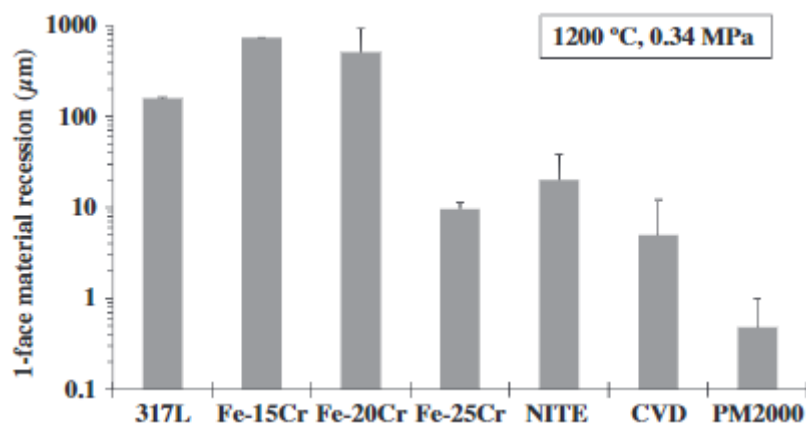


Рисунок 1.2.5. Разрушение материала сплавов Fe – Cr, PM2000 и NITE и CVD SiC после выдержки в течение 8 ч при 1200°С в паре 0,34 МПа[6]

При 1200°С сплав Fe – 15Cr полностью израсходовался на окисление, а сплав Fe-20Cr подвергся сильному разрушению, что указывает на то, что в этих условиях необходимо более высокое содержание Cr. Защитное поведение наблюдали для образца сплава Fe-25Cr с односторонним прогибом 10 мкм. Кроме того, сканирование электронным микроскопом (СЭМ) с обратным рассеянием показало, что на Fe-25Cr образовалась целая окалина богатого хромом оксида толщиной 17 мкм, что демонстрирует рисунок 1.2.6 (а).

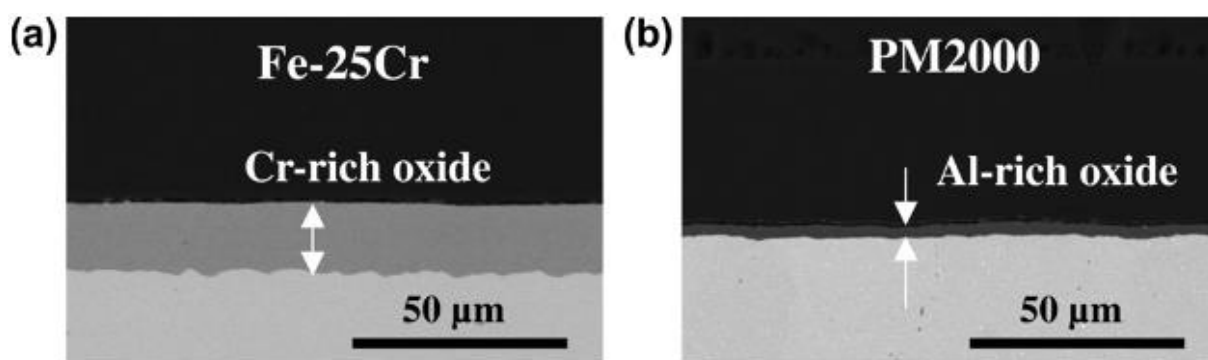


Рисунок 1.2.6. СЭМ-изображения в режиме обратного рассеяния Fe – 25Cr (а) и PM2000 (b) после 8-часовой выдержки при 1200°С в паре 0,34 МПа[6]

Наилучший результат продемонстрировал оксид алюминия PM2000, который показал лучшую стойкость из всех исследованных материалов, так как как толщина окисленного покрытия, подвергшемуся механическому разрушению, составляет 1 мкм, что подтверждено изображениями, полученными методом сканирующей электронной микроскопии. Данные изображения также показали, что нетронутые процессом окисления окарины богатого алюминием оксида толщиной всего 3 мкм соответствуют оксиду алюминия. Для сравнения,

при 1200°C и 0,34 МПа потери материала для 317L и NITE SiC составили 158 мкм и 20 мкм соответственно за 8 часов. Для сравнения, при увеличении давления с 0,34 до 1 МПа толщина поверхности, на которых зафиксировано механическое разрушение, увеличиваются для 317L и NITE SiC до 276 и 29 нм, соответственно, что продемонстрировано на рисунках 1.2.1. и 1.2.5.

### **1.3. Покрyтия на основе нитридов**

Твердые нитридные покрытия широко применяются для защиты режущих инструментов, формовочные инструментов, деталей двигателя и других механических компонентов из-за их твердости, большой износостойкости, высокой температуры плавления, высокая химическая стабильность, отличная стойкость к окислению.

Среди этих покрытий широко используются защитные слои CrN с высокими, механическими свойствами и стойкостью к окислению [10-13,15-17]. В последние годы все большее количество нитридов рассматриваются, как потенциальные покрытия для разработки материалов, устойчивых к авариям с потерей теплоносителя, с целью защиты реакторов [13-14,18–22]. Рассматривается возможность использования циркониевых сплавов с покрытием CrN и других возможных сплавов в качестве материалов-кандидатов для ядерного топлива, устойчивого к нештатным ситуациям. Дауб и др. [22] изучали кратковременные коррозионные свойства циркониевых труб с хромоникелевым покрытием в высокотемпературной воде и паре. Покрытия CrN толщиной 2–4 мкм показали достаточно высокие устойчивость к коррозии и проникновению водорода. Однако, локальное образование трещины произошло после коррозионных испытаний. Мэн и др. [13] исследовали окислительное поведение покрытия CrN со средней толщиной 13 мкм, нанесенных на подложку из циркония, которая показала отличные стойкость к окислению без растрескивания и осыпания после окисления на воздухе при 1160°C. Окислительные свойства покрытий CrN, нанесенных различными методами на других материалах подложки в воздухе и кислороде при температурах ниже 1000°C изучались различными исследовательскими группами, и механизмы их

окисления обсуждались [23–25]. Окисление покрытия CrN в основном зависят от внешней диффузии ионов Cr через плотный оксидный слой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Между тем атомы кислорода также могут диффундировать внутрь и растворяться в нитридном покрытии. Покрытия CrN становятся более неустойчивыми при высоких температурах [23–25] и распадаются на Cr<sub>2</sub>N (940°C < T < 1120°C) и металлический Cr (1120°C < T) с выделением азотистых соединений.

CrN разлагается на h-Cr<sub>2</sub>N при 940°C и далее диссоциирует при 1120°C с образованием ОЦК-Cr и атомов азота. Между тем, азот также производится путем окисления CrN и Cr<sub>2</sub>N. Атомы азота, образующиеся при разложении CrN, претерпевают:

- 1) Внутреннюю диффузию, ведущую либо к реакции с субстратом и образованию ZrN или растворение внутри подложки;
- 2) Наружную диффузию с дальнейшим выбросом в окружающую среду;
- 3) Образование газа в пузырьках и порах или растворение в покрытии и оксидных слоях. Азот, образующийся при окислении нитридов, может вести себя только механизмы, описанные в 2 и 3 пунктах

При 1000°C как внешняя сторона, так и внутренняя сторона покрытия CrN разлагается на Cr<sub>2</sub>N перед паровым окислением, а в окружающую среду выделяется минимальное количество азота, за счет диссоциации внешней стороны покрытия, что свидетельствует о низкой скорости разложения CrN и недостаточно большом коэффициенте диффузии азота, что не позволяет высвободить азот, образующийся на внутренней стороне покрытия в окружающую среду и, что атомы азота претерпевают в основном прямую диффузию, растворение и образование пузырьков. Когда внешняя плотная образовался оксидный слой, как показано на рисунке 1.3.2 (а), выделение азота было ингибируется, а субстрат Zircaloy действует как основная ловушка для азота атомов при этой температуре из-за более низкого стандартного образования Гиббса энергии ZrN (- 274,0 кДж/моль при 1000°C и - 228,8 кДж/моль при 1200°C) по сравнению с энергиями CrN (- 19,8 кДж/моль при 1000°C и - 5,4 кДж/моль при 1200°C) [14]. Следовательно, покрытие CrN вблизи

подложки преимущественно разлагается на  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Атомы азота в  $\text{Cr}_2\text{N}$ , находящиеся в слое, созданного на внутренней стороне покрытия, не только зарождаются в виде пузырьков газа и/или диффундировали внутрь, но также диффундировали наружу и еще больше увеличивали парциальное давление азота в слое  $\text{CrN}$  и в конечном итоге тормозили разложение внешнего слоя  $\text{CrN}$ . Таким образом, микроструктура покрытия превратилась во внешний слой  $\text{CrN}$  и внутренний слой  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Согласно схеме, изображенной на рисунке 1.3.2 (а), тонкий слой  $\text{CrN}$ , расположенный между слоями  $\text{Cr}_2\text{N}$  и  $\text{ZrN}$  в основном образуется из-за сегрегации пузырьков газа на границе  $\text{ZrN}/\text{Cr}_2\text{N}$ , таким образом увеличивая локальное давление азота и далее приводя к обратному превращению  $\text{Cr}_2\text{N}$  в  $\text{CrN}$ . Высота концентрация пузырьков в слое  $\text{Cr}_2\text{N}$  объясняется большим количеством вакансий азота, действующих как точки зарождения. Во случае внешнего слоя  $\text{CrN}$ , только дислокации в локальных областях играют роль зародышей точек, что вместе с более низким коэффициентом диффузии N в  $\text{CrN}$  по сравнению с  $\text{Cr}_2\text{N}$  и большой концентрацией азота приводит к созданию градиента концентрации в форме линии. Тем не менее, при температуре  $1200^\circ\text{C}$  (превышающей диссоциацию температуры  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) значительно ускоряется процесс диффузии азота, что отличается от того, что происходит при  $1000^\circ\text{C}$ . Покрытие  $\text{CrN}$  полностью распадается на  $\text{Cr}_2\text{N}$  и в некоторых локальных областях покрытия (в основном на наружная поверхность покрытия и внутренняя сторона покрытия), он далее диссоциировал в металл Cr.

Большой коэффициент диффузии азота, а также большая скорость разложения  $\text{CrN}$  и  $\text{Cr}_2\text{N}$  вызывают окружающая среда действует как первичная ловушка азота. Когда образуется внешний оксидный слой, диффузия азота наружу становится ограниченной, поэтому поры внутри оксидный слой может играть роль ловушки азота. Кроме того, с насыщение азотом подложки из Zircaloy в процессе окисления, концентрация азота на внутренней стороне покрытия увеличилась и зерна Cr вблизи границы раздела покрытие/подложка далее превращается в  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Эти условия облегчают разложение внешнего покрытия, близкое к этому ловушка (рисунок 1.3.2 (б)).

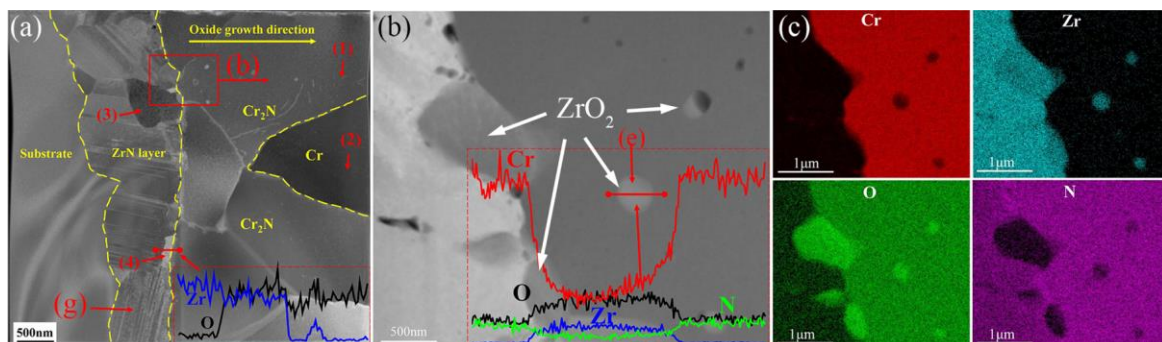


Рисунок 1.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) внутренней стороны образца Zircaloy -4 с CrN-покрытием после парового оксидирования при 1200°C в течение 1 ч. (a) STEM-изображение образца с энергодисперсионная рентгеновская микроскопия (EDS) линейные развертки частиц ZrO<sub>2</sub>. (b) Изображение границы между покрытием и слоем ZrN с линейным сканированием EDS частицы ZrO<sub>2</sub>. (c) Элементарное картирование EDS изображения границы между покрытием и слоем ZrN [26]

В конечном итоге микроструктура покрытия трансформируется на внешний слой Cr и внутренний слой Cr<sub>2</sub>N. Образование газа пузырьков в слое Cr также способствуют генерации вакансий в процессе разложения. Процесс моделирования показал, что большое количество вакансий, распределенных в ZrN слое, служили зародышами для образовавшихся газовых пузырей.

Пузырьки газа, образующиеся в слоях покрытия и оксида через зарождение и поглощение атомов азота сильно влияют на структурную целостность покрытия. Однако, только пузырьки газа внутри оксидного слоя разрослись в поры, при этом наблюдались крупные пузыри вместо пор на границе покрытие/ZrN после окисления (рисунок 1.3.1(c)). Кроме того, после выдержки паром при 1200°C в течение 1 ч трещины отсутствуют.

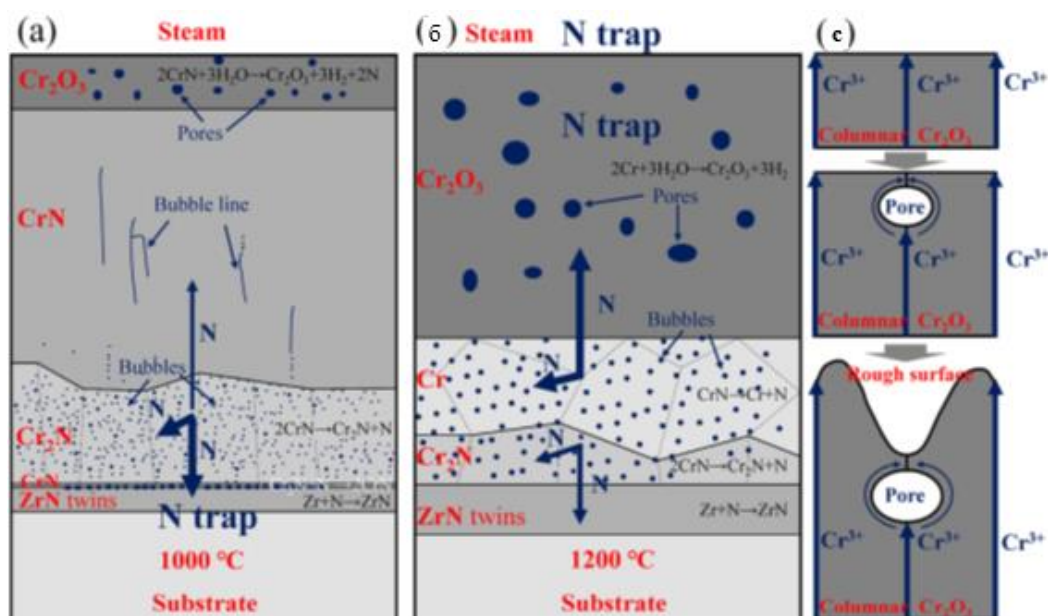


Рисунок 1.3.2. Схемы, описывающие диффузию азота в покрытиях CrN во время парового окисления при (а) 1000°C и (б) 1200°C. (с) Влияние пор на столбчатый рост оксида и образование шероховатой поверхности оксида [26]

Образование происходило на границе раздела покрытие/ZrN, а скалывания покрытия не наблюдалось, что свидетельствовало о структурной стабильности покрытия, которое оставалось достаточно высоким, несмотря на наличие в ней пузырьков газа. Тем не менее, влияние пузырьков газа на структурную целостность покрытия под облучением требует дальнейшего изучения.

Как показано на рисунке 1.3.2, покрытие CrN под оксидным слоем не разлагаются при 1000°C, и это был CrN, прореагировавший с водяным паром. При 1200°C, внешнее нитридное покрытие полностью разложилось на Cr, который впоследствии окисляется паром. По этой причине поверхность и морфология поперечного сечения покрытия CrN была аналогична таковой у покрытия Cr после парового окисления при 1200°C [22]. Единственная разница между ними заключается в большом количестве пор, образованных диффузией атомов азота, распределенных в оксидном слое CrN покрытия.

Механизм окисления покрытия CrN очень прост. В нем преобладает внешняя диффузия ионов Cr вдоль зерна границы через слой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24]. Наличие растворенных атомов кислорода в неокисленном покрытии свидетельствует о том, что кислород диффундирует в объем покрытия, что наблюдалось и другими

исследователей [25]. В начале парового окисления при 1000°C, столбчатые зерна преимущественно формировались, а затем постепенно росли на равноосные зерна под действием температуры и времени. Как показано на рисунке 1.3.2.(с) наличие газовых пузырей/пор на границах образованных столбчатых зерен значительно влияют на реакцию окисления, увеличивая расстояние диффузии ионов, что еще больше тормозит окисление. Процесс вне пузырьков в конечном итоге приводит к образованию шероховатый внешний оксидный слой. По сравнению со столбчатыми зернами поры/пузыри на равноосных границах зерен не увеличивают расстояние диффузии ионов и, следовательно, не влияют на механизм окисления покрытия. Судя по размерам зерен слоя CrN и распределению пузырьков газа в слое CrN под шероховатым и гладким слоями оксида, можно сделать вывод, что образование крупных зерен CrN выгодно для диффузии атомов азота и накопление азота во внешнем столбчатый зерновой слой. Когда зерна CrN мелкие, число генерируемых границ зерен и тройных стыков увеличиваются, что может служат точками зарождения пузырьков азота. Поэтому внутри мелких зерен CrN под гладким оксидом обнаруживается много пузырьков. Кроме того, мелкие зерна CrN препятствуют движению наружу атомов азота. В результате больше атомов азота становится захваченные в слоях CrN и равноосных зерен. По существу, неоднородный рост зерен CrN приводит к неравномерному росту внешнего столбчатого оксидного слоя, влияя на процесс диффузии азота.

Наличие частиц  $ZrO_2$  в нитридном покрытии и на поверхность раздела покрытие/ZrN объясняется внутренним окислением циркония. Это происходит потому, что стандартная энергия образования Гиббса (на моль  $O_2$ )  $ZrO_2$  (-820,487 кДж/моль) намного ниже, чем у  $Cr_2O_3$  (-505,16 кДж/моль). Таким образом, более высокое сродство к кислороду приведет к окислению мелкие частицы Zr и растворенный Zr в покрытии растворенным кислородом, который преобладает над окислением покрытия. Процесс внутреннего окисления наблюдался также при воздействии пара на чистое хромовое покрытие на подложке из Zircaloy и представляло собой ключевой фактор, влияющий на его кинетику переходный и



защитный структурный отказ. В этих опытах внутреннее окисление частиц Zr не оказало существенного влияния на целостность и способность к окислению покрытия из-за образования слоя ZrN, препятствующий последующему восполнению атомов Zr.

#### 1.4. Покрытия на основе хрома

Одним из наиболее перспективных материалов для защиты циркониевых сплавов является Cr. На рисунке 1.4.1 показана микроструктура поперечного сечения образцов, полученных методом лучевой лазерной сварки в исходном состоянии и с хромовым покрытием при высокотемпературном окислении. Как показано на рисунке 1.4.1.а, стрелки указывают зоны сварного шва, зоны термического влияния (ЗТВ) и объемные зоны в сплаве Э110 без покрытия. Область сварного шва имела микроструктуру Видманштеттена с пластинами планок  $\alpha$ -Zr (O) /  $\alpha$ -Zr (N), внедренными в первичные зерна фазы  $\beta$ -Zr размером 0,1–0,2 мм. Ширина и длина пластин  $\alpha$ -Zr составляли 2–4 и 40–200 мкм соответственно. Такая микроструктура типична для материалов, свариваемых лазерным лучом, поскольку лазерный луч создает тепловой градиент вдоль радиального направления сварки. Из-за высоких скоростей нагрева и охлаждения во время лучевой лазерной сварки расплавленный материал кристаллизуется в направлении теплового градиента [27], [28]. Следовательно, зерна сплава Э110 становились более мелкими ( $\leq 0,1$  мм) при переходе от области сварного шва к объемной зоне при понижении температуры в этом направлении. Более того, направление зерен в зоне сварного шва и в зоне термического влияния было разным. Из-за теплового градиента зерна были преимущественно ориентированы перпендикулярно поверхности в области сварного шва, в то время как в области ЗТВ зерна были ориентированы под разными углами к поверхности образцов Э110. Структура ЗТВ стала более мелкой: ширина и длина речных пластин составили 1–2 и  $\sim 20$ –80 мкм (рисунок 1.4.1 (а)). Объемная область имела однородную микроструктуру с почти равноосными зернами  $\alpha$ -Zr размером  $\sim 2$ –4 мкм. Размер зерна в объемной области хорошо виден на микроструктуре поперечного сечения сплава Э110, полученного методом

лучевой лазерной сварки, полученной методом СЭМ (рисунок 1.4.2. (а)). Нанесение покрытия Cr не повлияло на микроструктуру образцов Э110 (рисунок 1.4.1. (б)). Наблюдалась пластинчатая структура в области сварного шва и ЗТВ с такими же размерами зерен, как и для непокрытых. Объемная зона сплава Э110 с покрытием Cr также имела микрокристаллическую структуру с мелкими (2–5 мкм) зернами.

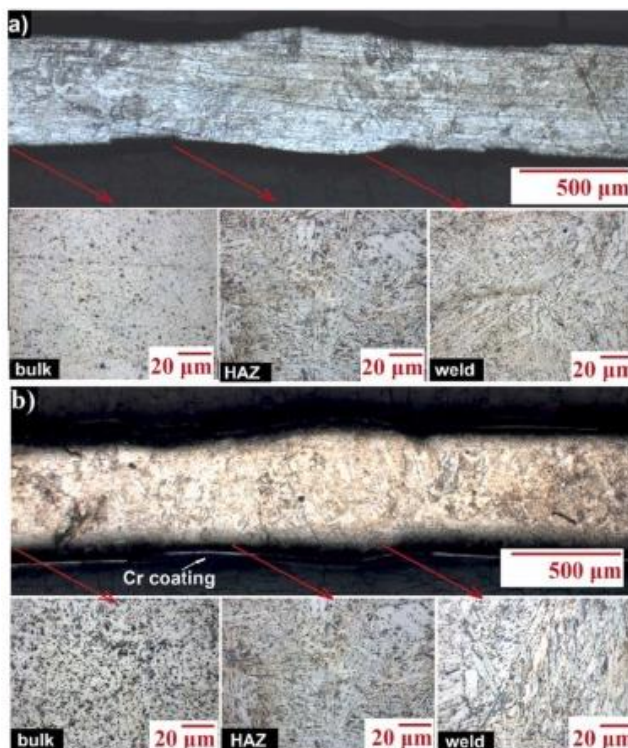


Рисунок 1.4.1. Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения исходных (а) и покрытых хромом (б) образцов Э110, полученных методом лучевой лазерной сварки до высокотемпературного окисления [29]

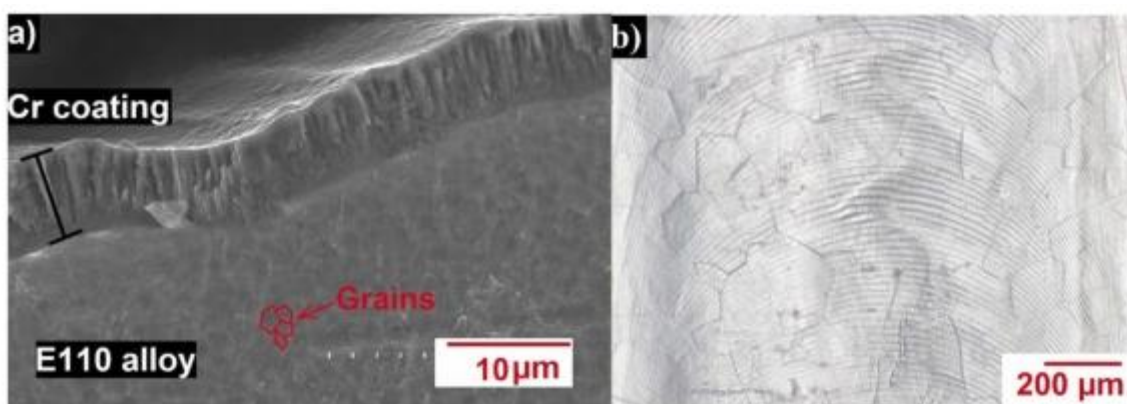


Рисунок 1.4.2. (а) Микроструктура поперечного сечения покрытия Cr на сплаве Э110, полученная методом сканирующей электронной микроскопии. (б) Поверхность сварного шва сплава Э110 с покрытием Cr [29]

Рисунок 1.4.2 показывает СЭМ-изображение микроструктуры поперечного сечения покрытия Cr на сплаве Э110 и морфологию поверхности области сварного шва после нанесения покрытия, полученную с помощью оптической микроскопии.

Покрытие Cr имело плотную микроструктуру по всему поперечному сечению образца. Покрытие было однородным и имело толщину  $\sim 8$  мкм. Микропоры и дефекты на границе «покрытие-сплав» на всех участках (сварном шве, ЗТВ и объеме) образовались в результате травления в растворе во время подготовки поперечного сечения. Поверхность сплава Э110 с хромовым покрытием в области сварного шва была дополнительно проанализирована с помощью оптической микроскопии с дифференциальным интерференционным контрастом (рисунок 1.4.2 (б)). Область сварного шва имела неоднородную поверхность, типичную для лазерной сварки. Изменение морфологии поверхности сплава Zr при лазерно-лучевой сварке связано с быстрыми процессами плавления и кристаллизации под действием лазерного излучения [30]. Несмотря на это, покрытие Cr было равномерно нанесено на сварной шов сплава Э110. Оптическое изображение поверхности области сварного шва также показало большой размер зерна ( $\sim 40$ – $200$  мкм) сплава Э110 в этой области, о чем говорилось выше.

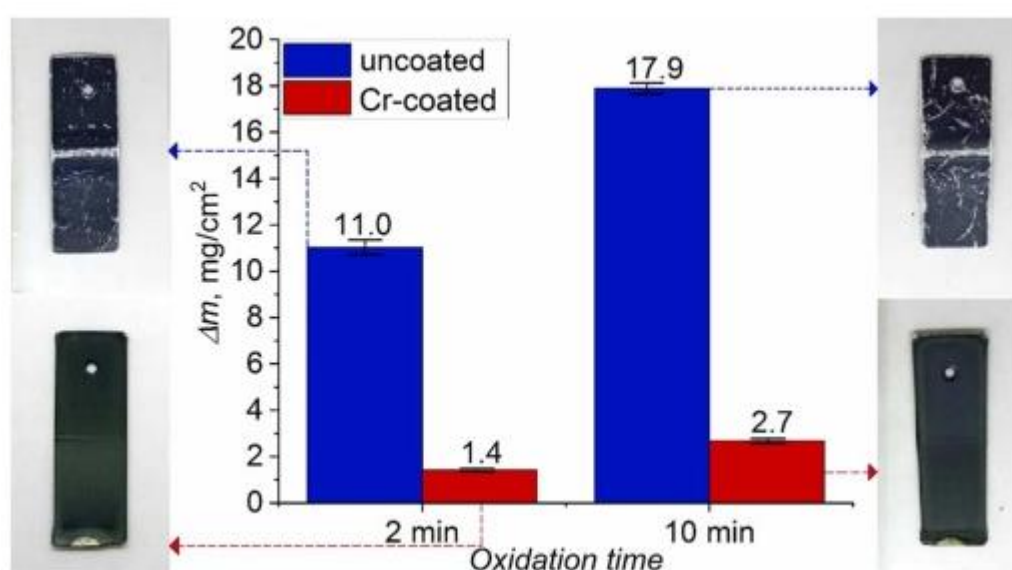


Рисунок 1.4.3 Прирост массы образцов Э110 и их внешний вид после высокотемпературного окисления в течение 2 и 10 мин [29]

Прирост массы образцов и их внешний вид после высокотемпературного окисления в течение 2 и 10 мин показаны на рисунке 1.4.3. Согласно рисунку 1.4.3. прирост массы образцов без покрытия (11,0–17,9 мг/см<sup>2</sup>) значительно превалировал, чем у образцов. Покрытые хромом (1,4–2,7 мг/см<sup>2</sup>). Более того, по мере увеличения продолжительности стадии изотермического окисления (2 → 10 мин) прирост массы увеличивался в 1,6 и 1,9 раза для образцов без покрытия и образцов с покрытием Cr соответственно.

Влияние покрытия Cr на окислительные свойства сплава Э110 хорошо видно (рисунок 1.4.3). Образцы без покрытия имели преимущественно темно-серый цвет с белой сеткой линий трещин на поверхности в объемных зонах и ЗТВ. Область сварного шва имела белый цвет со сколами на поверхности. Изменение цвета образцов без покрытия и образование поверхностных трещин указывало на окисление сплава Э110, что также было показано в предыдущих исследованиях для трубчатых, плоских образцов. Окисление образцов без покрытия становилось более выраженным по мере увеличения продолжительности изотермической стадии.

После высокотемпературного оксидирования в течение 10 минут наблюдалось большее количество поверхностных трещин, более широкий белый цвет в области сварного шва и большее количество поверхностных трещин. Следует отметить, что сеть линий трещин в основном формировалась вблизи области сварного шва, в то время как объемная область имела меньшее количество поверхностных трещин.

В отличие от образцов без покрытия, образцы Э110 с хромовым покрытием имели однородный темно-зеленый цвет по всей поверхности, за исключением части без покрытия (из-за установки этих образцов в держатели для нанесения покрытия). Такой цвет образцов указывал на шкале Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выросшей на их поверхности за счет окисления покрытий. Образцы с хромовым покрытием не имели трещин и не меняли цвет поверхности даже после высокотемпературного окисления в течение 10 мин. Что еще более важно,

область сварного шва также имела темно-зеленый цвет без каких-либо заметных отличий по сравнению с ЗТВ и объемными зонами.

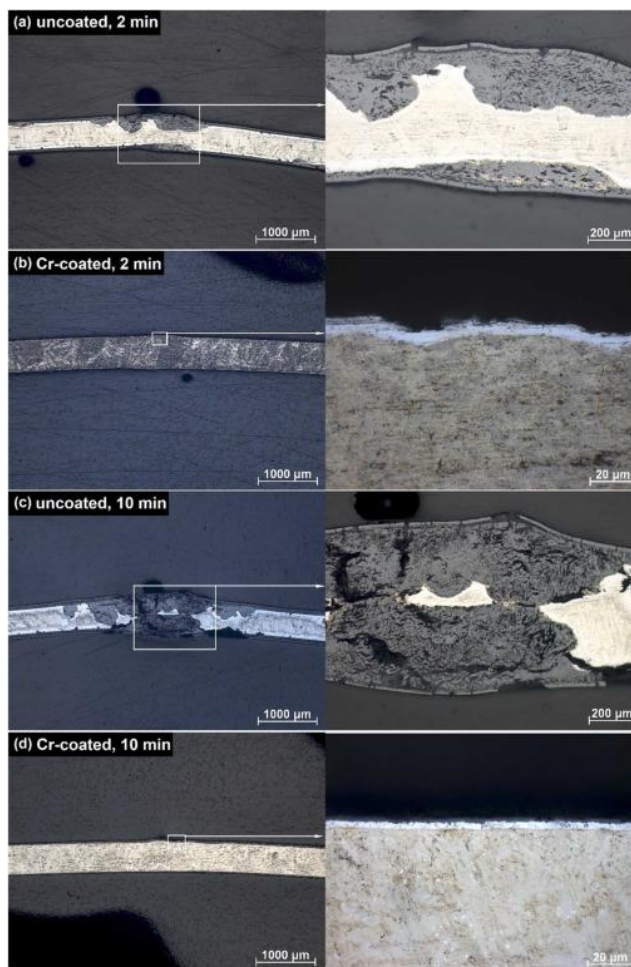


Рисунок 1.4.4. Оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образцов Э110 после высокотемпературного окисления: а - без покрытия, 2 мин; б - Cr-покрытие, 2 мин; в - без покрытия, 10 мин; г - Cr-покрытие, 10 мин [29]

На рисунке 1.4.4. представлены оптические изображения микроструктуры поперечного сечения образцов Э110 без покрытия и с покрытием Cr после высокотемпературного окисления. Как и ожидалось из обсуждения в предыдущем разделе, у сплава Э110 без покрытия было повышенное окисление в области сварного шва (рисунок 1.4.4 (а)). Оксиды толщиной до  $\sim 250$  мкм были обнаружены после 2 мин испытания на окисление. Толщина оксидных слоев составляла  $\sim 100$  и  $55$  мкм в ЗТВ и объемной зоне соответственно. Аналогичная тенденция была обнаружена при большей продолжительности окисления (10 мин). Толщина оксидного слоя составляла  $\sim 85$  мкм в объемной зоне и  $\leq 250$  мкм в ЗТВ (рисунок 1.4.4 (с)). В этих условиях окисления область сварного шва была полностью окислена и растрескалась.

## Глава 2 Материалы и методы исследования

### 2.1. Подготовка образцов

В качестве подложек использовался сплав Э110 с размерами образцов  $15 \times 15 \times 2$  мм<sup>3</sup> и полированный Si (110). Для удержания образцов во время их окисления, были просверлены специальные отверстия диаметром 2 мм. Подложки были последовательно отшлифованы и отполированы различными наждачными бумагами различной зернистости (P600 – P2500). В дальнейшем образцы были промыты дистиллированной водой, а также 98% спиртом с дальнейшей сушкой на воздухе. Непосредственно перед осаждением покрытий подложки подвергались травлению ионами Ag<sup>+</sup> при параметрах: напряжение 2,5 кВ, ток ионов 45 мА, давление Ar 0,15 Па соответственно.

### 2.2. Нанесение покрытий

Нанесение покрытий на образцы сплава Э110 производилось с помощью ионно-плазменной установки, разработанной в Томском политехническом университете и представленной на рисунке 2.2.1. Установка оснащена ионным источником и комплектом магнетронных распылительных систем, а также держателем подложки планетарного типа.



Рисунок 2.2.1. Ионно-плазменная установка для нанесения покрытий

В ходе проведения исследования были подготовлены четыре серии покрытий, параметры и условия нанесения которых приведены в Таблице 2.

Таблица 2 Параметры нанесения покрытий

	Многослойные		Внешний слой Cr	t, мин	$U_b$ , В	$j_{sub}$ , мА/см <sup>2</sup>	$T_{sub}$ , К
	N	h, нм	$h_{Cr}$ , мкм				
Cr	–	–	5	70	-50	67	582
CrN/Cr-50	40	50	3	100		72	576
CrN/Cr-250	8	250	3			72	578
CrN/Cr-500	4	500	3			73	583

Где N – количество мультислоев, h – толщина, t – время осаждения покрытий,  $U_b$  – напряжение смещения,  $j_{sub}$  – усредненная плотность ионного тока на подложке,  $T_{sub}$  – температура подложки

Общая толщина покрытий на каждом из образцов составляла  $2,45 \pm 0,15$  мкм. Однослойное покрытие имели толщину 5 мкм, имеющую структуру металлического Cr. Многослойное покрытие представляло из себя чередующиеся слои CrN и Cr, где первым наносился слой CrN. На каждый из образцов дополнительно в качестве внешнего слоя наносился Cr толщиной 3 мкм.

Для проведения экспериментов с помощью рентгеновского излучения необходимо было уменьшить толщину внешнего слоя Cr, не изменяя толщину многослойной части образцов. Толщина покрытия для проведения данных экспериментов составляла 0,5 мкм. Параметры нанесения покрытий различаются лишь временем осаждения покрытий, которое составляет 50 минут для многослойных и 35 минут для однослойных.

Общее рабочее давление при нанесении покрытий составляло 0,3 Па. Инфракрасный пирометр Optris CTlaser 3MH1CF4 (Берлин, Германия) использовался для измерения температуры подложки во время нанесения покрытия. Образцы Э110 фиксировали в держателе из нержавеющей стали.

### 2.3. Испытания на окисление

Высокотемпературное окисление образцов проводили в атмосферной печи (ATS 3210, Applied Test Systems Inc., Батлер, США). Все испытания начинались с температуры 500°C с последующим повышением температуры до 1100°C со скоростью нагрева ~ 20-25°C / мин. Далее образцы подвергали изотермическому окислению при 1100°C в течение 10, 20, 30 и 40 мин. После окисления печь открывали, и образцы естественным образом охлаждались до комнатной температуры.

Результаты прироста массы образцов после процесса окисления были получены с помощью аналитических весов CP124 S (Sartorius, Goettingen, Германия) с точностью измерения 10<sup>-4</sup> грамма. Расчет прироста веса рассчитывался для покрытой области, для которой использовалось выражение [31]:

$$W_{Cr} = \frac{\Delta m_{Cr}}{S_{Cr}} \quad (1)$$

Где  $S_{Cr}$  – площадь образца, на которую нанесено покрытие в см<sup>2</sup>,  $\Delta m_{Cr}$  – прирост массы покрытой части образца в мг.

### 2.4. Анализ структурно-фазового состояния

Толщина и микроструктура нанесенных покрытий были проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием Quanta 200 3D (FEI, Hillsboro, OR, USA).

Поперечные сечения образцов после окисления анализировали с помощью оптической микроскопии (ОМ) с использованием AXIOVERT 200MAT (Zeiss, Йена, Германия).

Фазовый состав образцов исследовался с помощью методов рентгеновской дифракции. Для проведения рентгеноструктурного анализа использовался рентгеновский дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Kyo-to, Japan) в конфигурации Брэгга-Брентано, изображенном на рисунках 2.4.1. и 2.4.2., с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны  $\lambda=0,154$  нм при параметрах рентгеновской трубки 40 кВ и 30 мА.



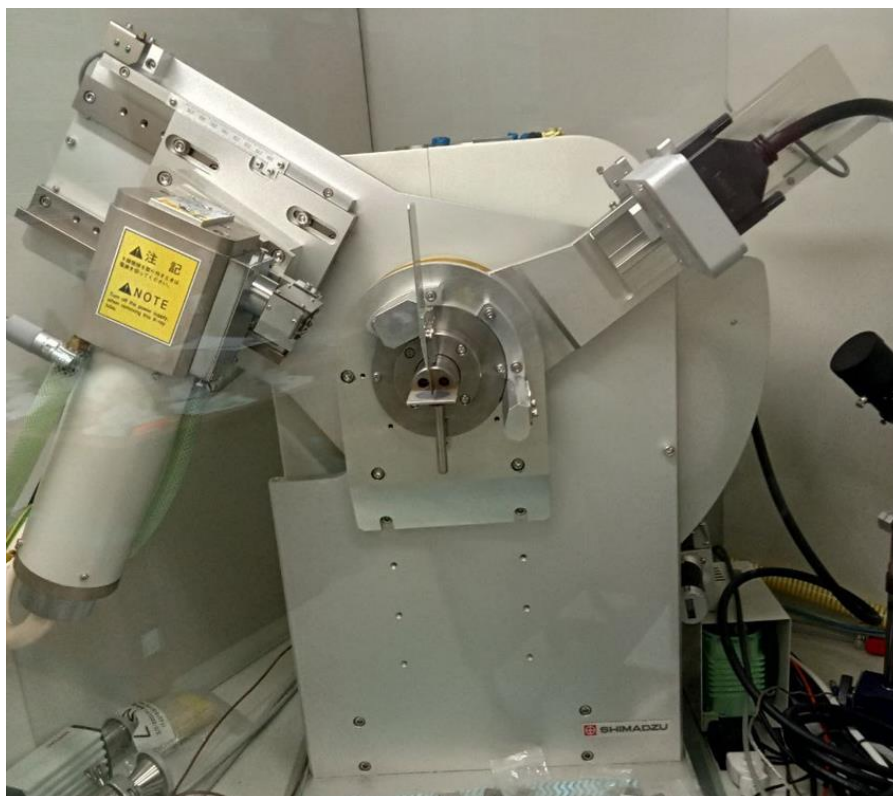


Рисунок 2.4.1. Внешний вид дифрактометра «SHIMADZU XRD-7000S»

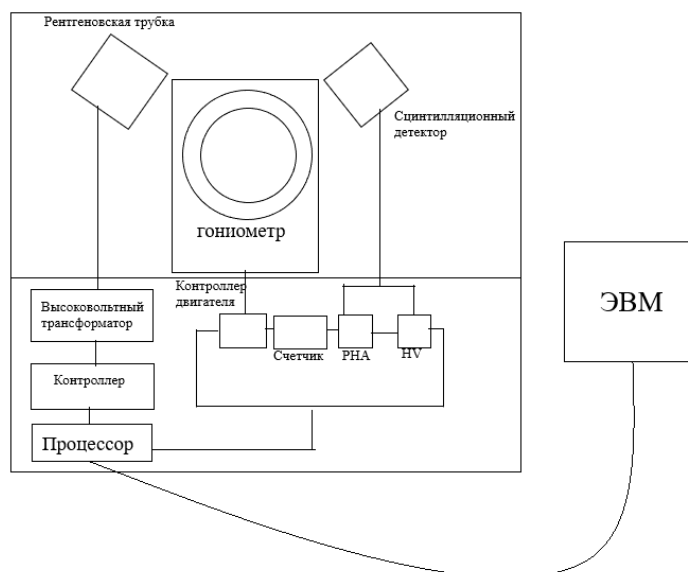


Рисунок 2.4.2. Блок схема устройства дифрактометра «SHIMADZU XRD-7000S»

При получении дифрактограмм использовались следующие параметры эксперимента: шаг сканирования –  $0,0143^\circ$ ; скорость сканирования образца –  $10^\circ/\text{мин}$ ; диапазон углов по  $2\theta$  –  $10-70^\circ$ , накопление в точке 21.49 секунд. Отраженное рентгеновской излучение регистрировалось с помощью широкоугольного 1280-канального детектора OneSight.

Интерпретация дифрактограмм и идентификация фаз проводились с помощью программы PDF-4 + (ICDD, Newtown Township, PA, USA). Массовые доли кристаллических фаз рассчитывали по эталонному соотношению интенсивностей по формуле [32]:

$$W_{Cr} = \frac{I_k^{max} / RIR_k}{\sum_i I_i^{max} / RIR_i} \quad (2)$$

где  $W_{Cr}$  - массовая доля анализируемой фазы;  $I_k^{max}$  - максимальное значение интенсивности анализируемой фазы;  $RIR_k^{max}$  - эталонное отношение интенсивностей анализируемой фаз.

Рентгеноструктурный анализ *in situ* проводился на источнике синхротронного излучения ВЭПП-3 (накопитель электронов) на станции «Прецизионная дифрактометрия II» Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения Института ядерной физики им. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук. Фазовые переходы исследовались с помощью высокотемпературной камеры НТК 2000N (Anton Paar, Грац, Австрия) в вакууме, изображенной на рисунке 2.4.3. Параметры эксперимента были следующими: длина волны – 1,0102 Å; температурный диапазон – 25-1400°C; скорость нагрева – 50°C/ мин; диапазон углов по 2θ – 15-45°; остаточное давление – 10<sup>-3</sup> Па, время экспозиции 1 кадр в минуту.

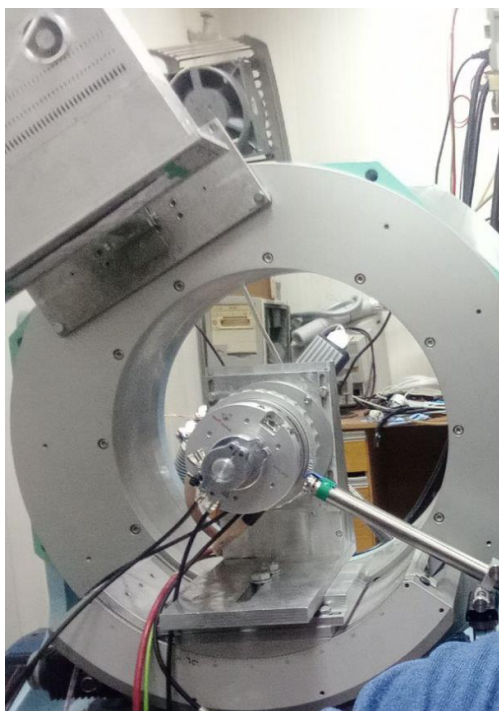




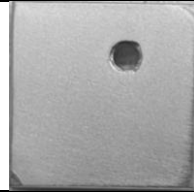




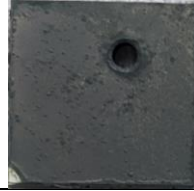














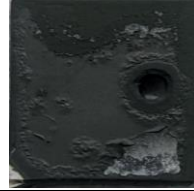

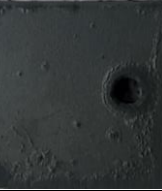
Рисунок 2.4.3. Станция «Прецизионная дифрактометрия II» с установленной высокотемпературной камерой НТК 2000N

## Глава 3 Результаты исследования

### 3.1. Фотографии образцов до и после окисления

На начальном этапе анализа образцов была проведена визуальная оценка влияния процесса высокотемпературного окисления на структуру однослойных и многослойных CrN/Cr покрытий, визуальное изменение которых в при различном времени окисления представлено в таблице 3.

Таблица 3 Образцы до и после окисления

Сплав Э110 без покрытия	Сплав Э110 с покрытием			
	Cr	CrN/Cr-50	CrN/Cr-250	CrN/Cr-500
До окисления				
				
10 мин окисления				
				
20 мин окисления				
				
30 мин окисления				
				
40 мин окисления				
				

Макроструктурные изменения образцов в процессе окисления проявляются через: изменение цвета; расслаивание и набухание пленки; растрескивание покрытия.

Изменение цвета покрытия наиболее выражено для сплава Э110 без покрытия. Наличие белой поверхности свидетельствует об образовании  $ZrO_2$ . При увеличении времени окисления процесс расслаивания пленок становится более заметным. Образцы с нанесенным покрытием имеют темно-зеленый или сине-серый цвет, который свидетельствует о наличии окисленного хрома  $Cr_2O_3$ . В левом нижнем углу присутствует область, на которую покрытие нанесено не было. Эта область создана из-за фиксации образцов в держателе во время нанесения покрытия. Образец с покрытием CrN/Cr-50 уже при 10 минутах окисления на воздухе демонстрирует набухание покрытия. Область белого цвета, образовавшаяся в правом верхнем углу после 40 минут окисления, указывает на растрескивание покрытия. Остальные образцы, с нанесенными покрытиями, также имеют области набухания, однако их адгезия со сплавом не разрушается в течении всех периодов окисления.

### **3.2. Сканирующая электронная микроскопия исходных покрытий**

Для оценки толщины и однородности полученного в результате осаждения покрытия использовался метод СЭМ. Микроструктура поперечного сечения образцов Si с нанесенными покрытиями Cr и CrN/Cr, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопией, изображена на рисунке 3.2.1.

Однослойное покрытие Cr (рисунок 3.2.1. (а)) имело плотную и однородную микроструктуру, а толщина покрытия составила 2,5 мкм. Структура многослойных покрытий, представленная на рисунке 3.2.1. (б-г) представляет собой внешний слой Cr с толщиной 0.5 мкм и чередующиеся слои CrN/Cr, общая толщина которых  $\sim 2$  мкм. Покрытия CrN/Cr-50, CrN/Cr-250, CrN/Cr-500 состояли из 40, 8 и 4 мультислоев Cr и CrN с толщинами отдельных слоев  $\sim 50$ , 250 и 500 нм соответственно.

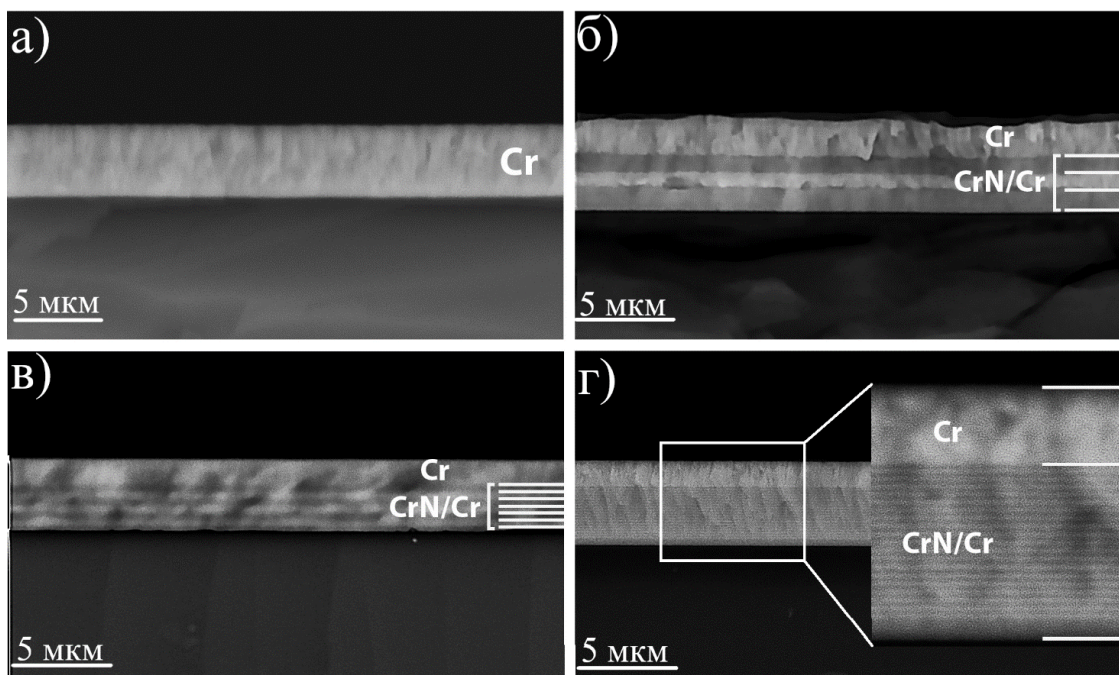


Рисунок 3.2.1. СЭМ изображения микроструктуры поперечного сечения осажденных покрытий на кремниевых подложках а- однослойное покрытие Cr, б – CrN/Cr-500, в – CrN/Cr-250; г – CrN/Cr-50

### 3.3. Оптическая микроскопия после окисления

Для изучения микроструктуры поперечного сечения образцов и их поверхностного окисления были получены изображения после 20 и 40 минут окисления. На рисунках 3.3.1-3.3.4. представлены изображения микроструктуры образцов после 40 минут окисления на воздухе, полученные методом оптической микроскопии.

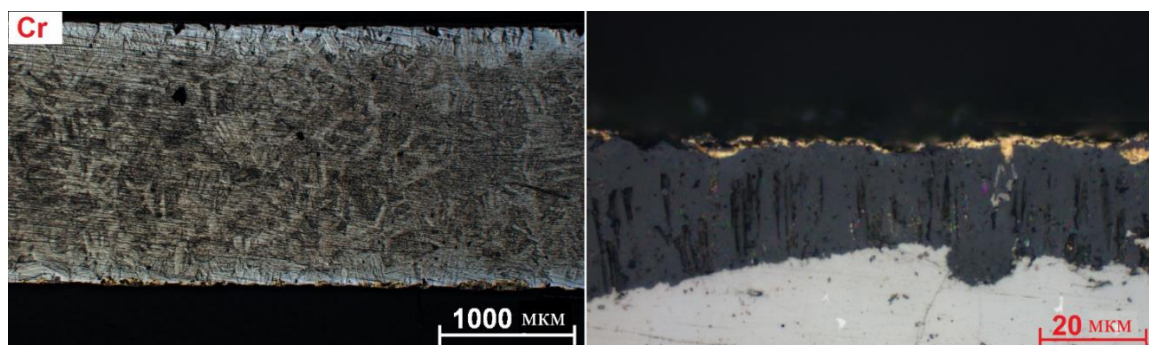


Рисунок 3.3.1. Оптические изображения образца с однослойным покрытием Cr после 40 минут окисления

Микроструктура образца с однослойным покрытием Cr представлена на рисунке 3.3.1. Она характеризуется наибольшей глубиной внедрения  $ZrO_2$  и ZrN в сплав, а также наибольшим содержанием данных фаз. Неровный слой,

стабилизированный кислородом и азотом, и представленный фазами  $\alpha$ -Zr(O) /  $\alpha$ -Zr(N) имеет толщину ~ 150-350 мкм. На увеличенном изображении виден слой  $ZrO_2+ZrN$  толщиной ~35-45 мкм под слоем оксида  $Cr_2O_3$ .

Для образцов с многослойным покрытием присутствует более однородные слои на своей поверхности с меньшим количеством трещин. Толщина слоя  $ZrO_2+ZrN$  варьируется в пределах от 2 до 10 мкм в зависимости от типа покрытия.

Однако, образец с многослойным покрытием CrN/Cr-50 (рисунок 3.3.2) имеет неоднородную область с оксидным слоем, толщина которого достигает 100 мкм. Данные области на рисунке 3.3.2 обозначены красными стрелками. Для оставшихся областей толщина слоя  $ZrO_2+ZrN$  не превышает 10 мкм.

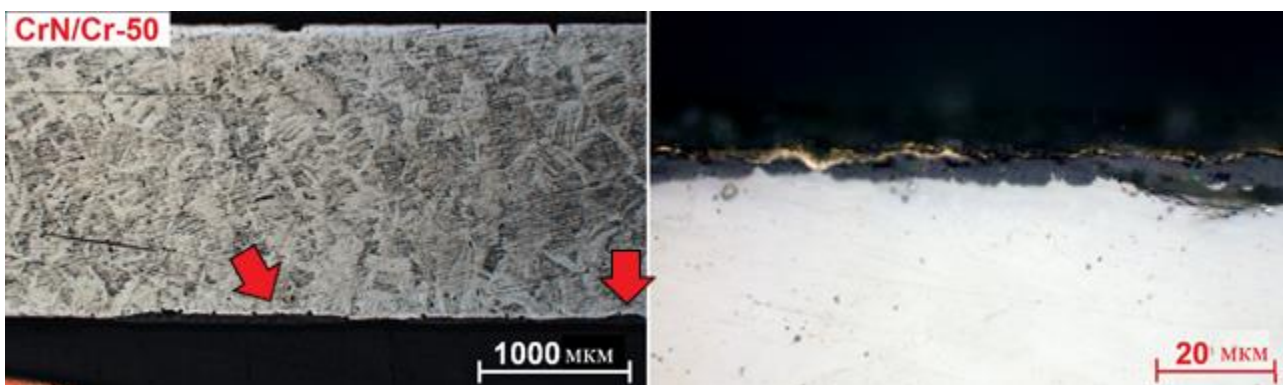


Рисунок 3.3.2. Оптические изображения образца с многослойным покрытием CrN/Cr-50 после 40 минут окисления

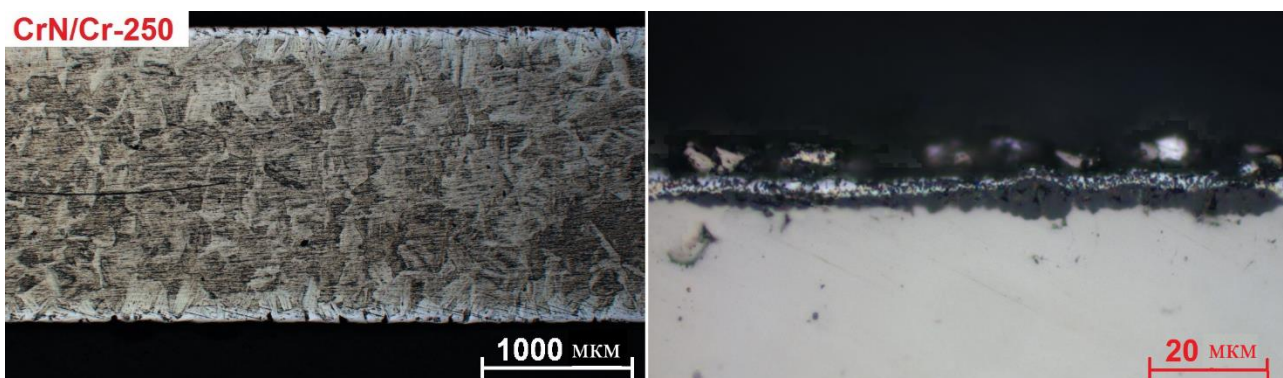


Рисунок 3.3.3. Оптические изображения образца с многослойным покрытием CrN/Cr-250 после 40 минут окисления

Образец CrN/Cr-250 существенно отличается от остальных образцов, так как в поперечном сечении данного образца присутствует остаточный слой исходного Cr, что демонстрирует рисунок 3.3.3.

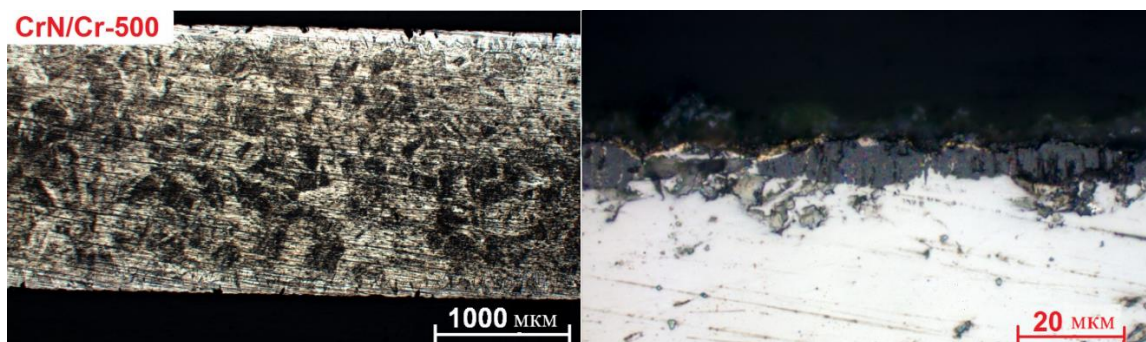


Рисунок 3.3.4. Оптические изображения образца с многослойным покрытием CrN/Cr-500 после 40 минут окисления

В остальных образцах Cr полностью окислился, перейдя в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Изображения микроструктур поперечного сечения после 40 минут окисления демонстрируют, что наименьшему окисления подвергся образец с многослойным покрытием CrN/Cr-250, что также подтверждается меньшим коррозионным привесом и внешним видом образцов. Для исследования динамики образования оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , были исследованы образцы с наилучшим и наихудшим результатом коррозионным привесом. Ими оказались образцы с многослойным покрытием CrN/Cr-250 и однослойным покрытием Cr соответственно. Микроструктура поперечного сечения данных покрытий после 20 минут окисления представлены на рисунке 3.3.5.

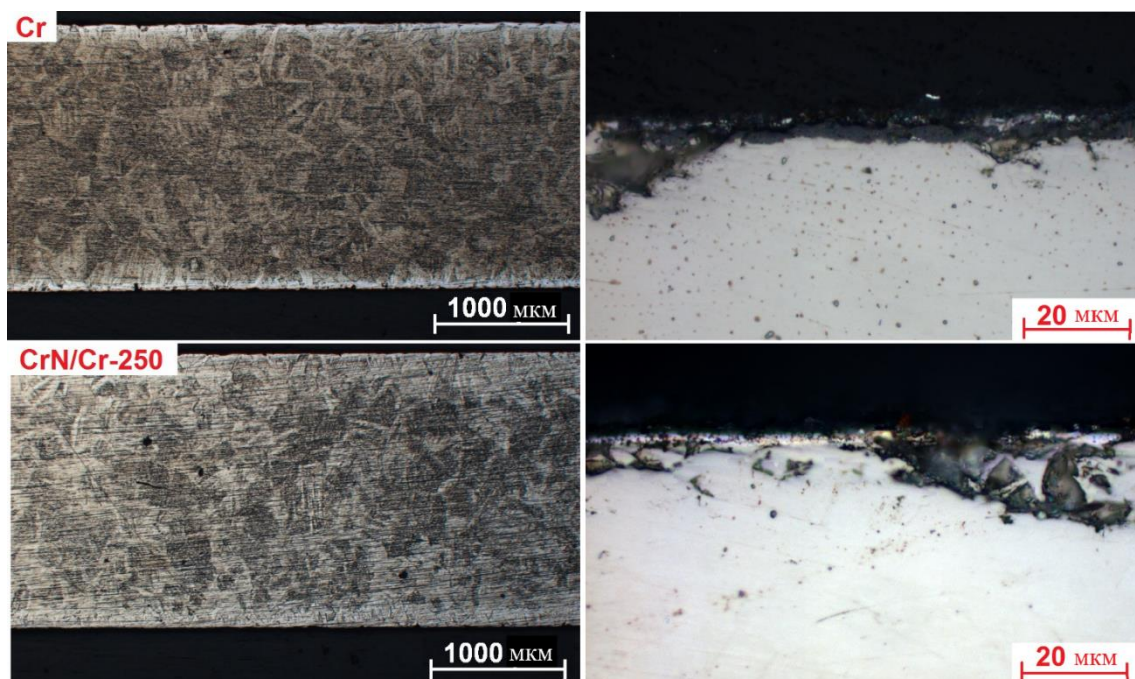


Рисунок 3.3.5. Микроструктура поперечного сечения образцов Cr и CrN / Cr-250 после 20 мин окисления



Несмотря на то, что разница в коррозионных привесах для данных образцов не превышает  $\sim 2 \text{ мг/см}^2$ , их микроструктуры вблизи поверхности различаются. Образцы с покрытием Cr имеет менее однородный, прерывистый и более тонкий слой остаточного хрома, что отличается от случая многослойного покрытия CrN/Cr-250, в котором присутствует однородный слой Cr, толщина которого составляет  $\sim 1 \text{ мкм}$ .

### 3.4. Результаты коррозионного привеса

Результаты коррозионного привеса представлены на рисунке 3.4.1. Построенные зависимости коррозионного привеса от времени окисления демонстрируют, что образец без покрытия уже при 10 минутах окисления обладает самым большим привесом, значение которого составляет  $\sim 24 \text{ мг / см}^2$ . При дальнейшем окислении образец без покрытия показывает наибольший прирост массы, значение которого при 40 минутах окисления достигает  $\sim 80 \text{ мг/см}^2$ . Образцы с нанесенным покрытиями имеют значительно меньшие значения коррозионного привеса на всем времени окисления.

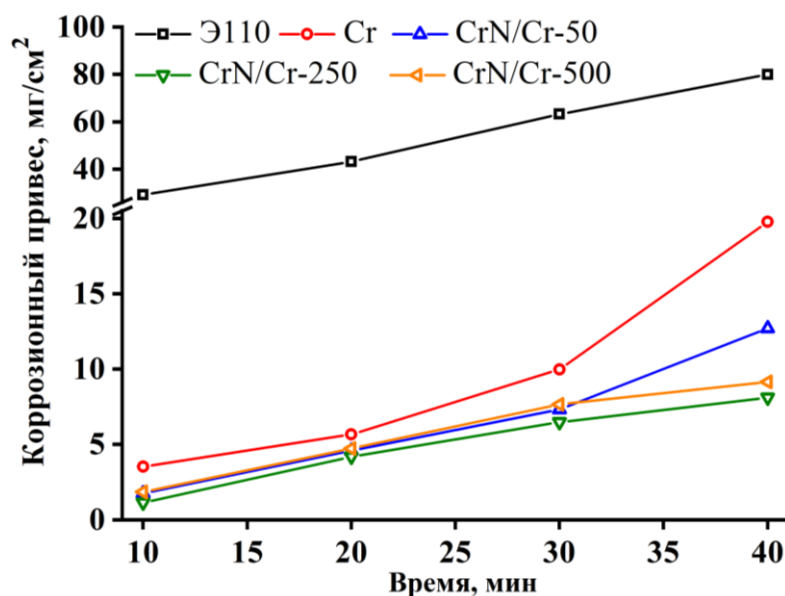


Рисунок 3.4.1. Прирост массы образцов сплава Э110 без покрытия и с покрытием после окисления на воздухе

Среди них наибольший прирост массы демонстрирует образец с однослойным покрытием Cr, который при 30-40 минутах окисления резко возрастает до  $\sim 10-20 \text{ мг / см}^2$ . Динамика изменения коррозионного привесах всех

образцов при окислении в течении 30 минут носит сопоставимый характер. При окислении в периоде от 30 до 40 минут образцы с однослойным и многослойным CrN/Cr-50 покрытиями демонстрируют резкий рост массы, по сравнению с другими образцами. Наименьший прирост массы на всем временном отрезке демонстрирует образец с многослойным покрытием CrN/Cr-250, значение которой составляет  $\sim 1-9$  мг / см<sup>2</sup> в зависимости от времени окисления.

### 3.5. Ex situ дифракция

Для исследования изменения фазового состава образцов в процессе окисления были использованы методы рентгеноструктурного анализа, подробно рассмотренные в главе 2 настоящей работы.

На рисунке 3.5.1. представлена дифрактограмма однослойного покрытия хрома на подложке из сплава Э110, окисляемых при температуре 1100°C в течении 10-40 минут. Исходный образец имеет две кристаллические фазы гексагонального плотноупакованного  $\alpha$ -Zr (материал подложки) и объемно-центрированной фазы  $\alpha$ -Cr, соотношении которых 5 об.% и 95 об.% соответственно. После проведения окисления фазовый состав образцов претерпел значительное изменение. Уже при 10 мин окисления существенно сокращается содержание чистого хрома (68 об.%) и полностью исчезает фаза чистого циркония.

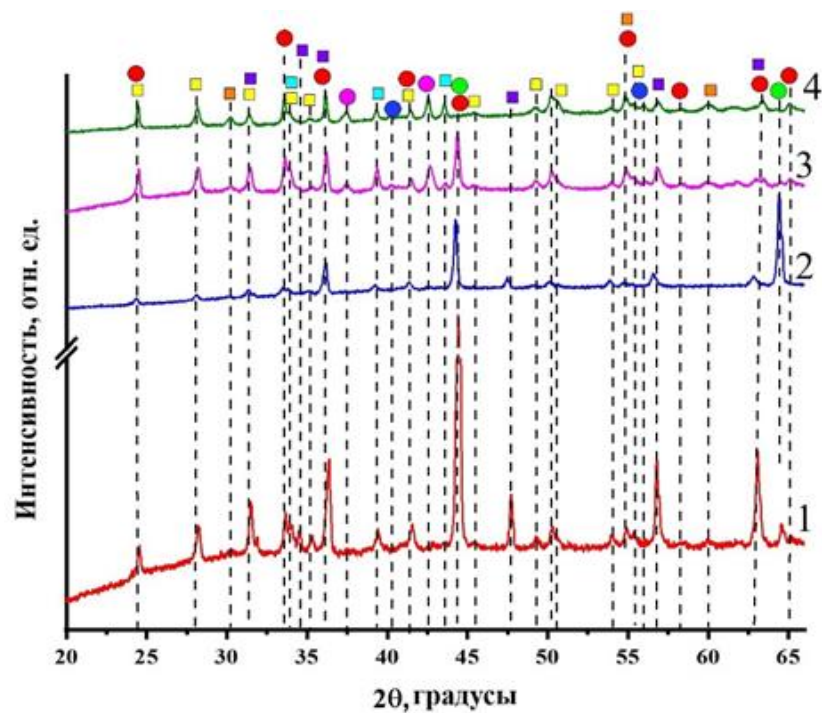


Рисунок 3.5.1. Дифрактограммы, полученные при атмосферном окислении однослойных покрытий при температуре 1100°C и разном времени: 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 40 мин

Появляется ряд новых фаз, которые не фиксировались в исходном образце, а именно:  $Zr_3O$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  в моноклинной модификации,  $ZrN$ . При увеличении времени до 30 мин окисления обнаруживается фаза  $Cr_2N$ , а после 40 минут наблюдается рост фазы  $CrN$ . Образование вышеперечисленных фаз связано с образованием оксидов с материалом покрытия и подложки. До 30 мин можно наблюдать еще небольшое количество неокисленного хрома (28 об.%), но при 40 мин хром полностью переходит в  $Cr_2O_3$ . Динамика изменения фазового состава представлена на рисунке 3.5.2, а количественное значение фаз указано в таблице 1 в Приложении А. Исходя из представленной зависимости изменения фазового состава можно сделать вывод о том, что динамика изменения фазового состава в образцах с однослойным покрытием Cr характеризуется резким падением содержания материала исходного покрытия и увеличением содержания оксидов  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и нитридов  $Cr_2N$ ,  $CrN$ .

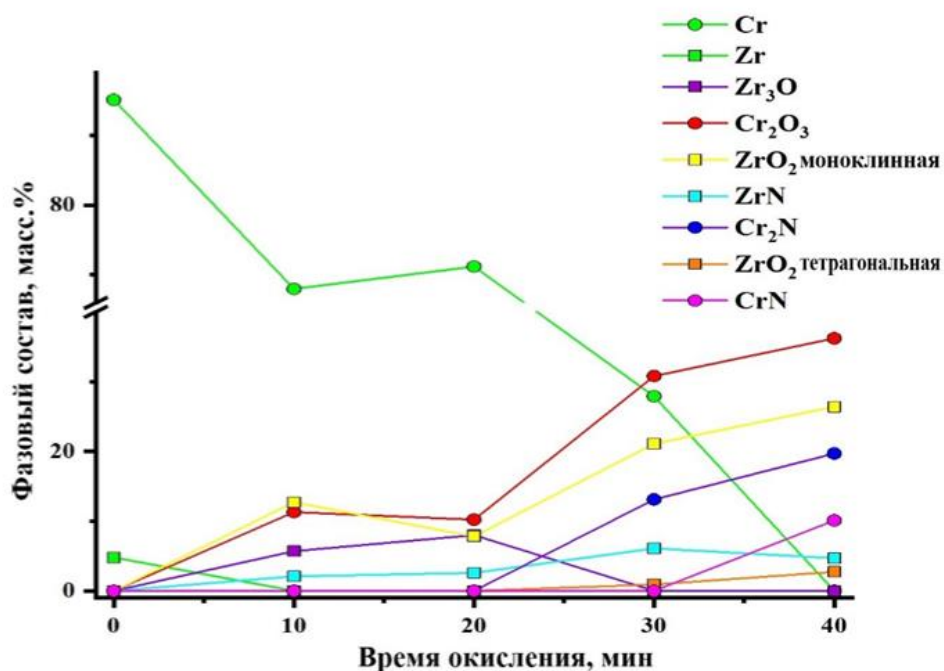


Рисунок 3.5.2. Изменение фазового состава в зависимости от времени окисления образцов для однослойных покрытий Cr

Для изучения воздействия окисления на многослойные покрытия среди образцов был выбран CrN/Cr-250, так как его коррозионный привес, рассмотренный в разделе 3.4, оказался наименьшим. Результаты его качественного и количественного анализа представлены на рисунках 3.5.3 и 3.5.4. соответственно. В случае образца CrN/Cr-250 образование фазы Cr<sub>2</sub>N происходит после 10 минут окисления. Это объясняется разложением фазы CrN, которое присутствует в исходном покрытии. Однако, после 20 минут окисления фаза Cr<sub>2</sub>N исчезает. При увеличении времени окисления до 30 минут наблюдается рост тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub>. С увеличением времени окисления содержание фазы Zr<sub>3</sub>O уменьшается, а моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub>, наоборот, увеличивается. Это демонстрируют графики на рисунке 3.5.4.

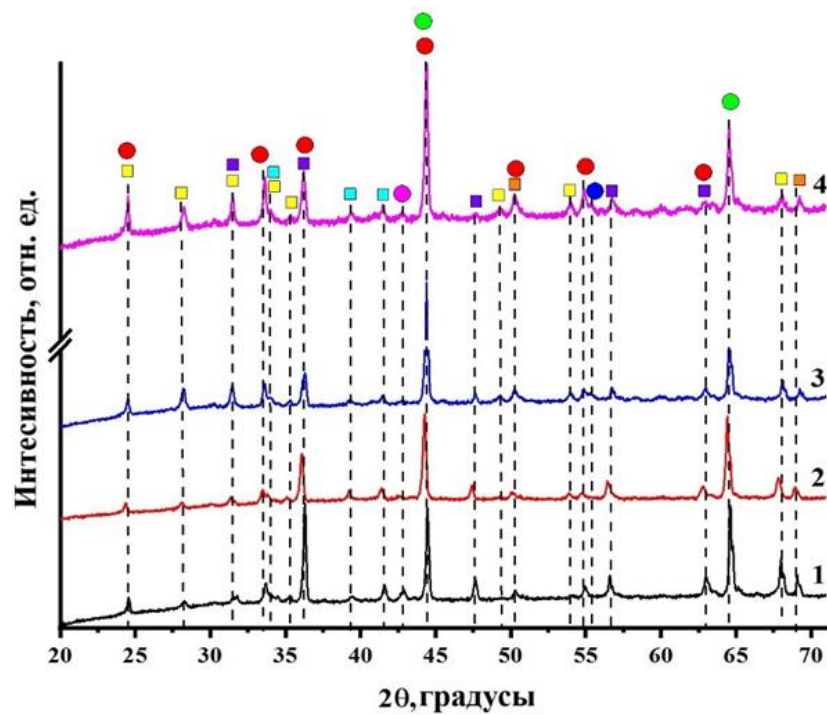


Рисунок 3.5.3. Дифрактограммы, полученные при атмосферном окислении многослойных покрытий при температуре 1100°C и разном времени: 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 40 мин

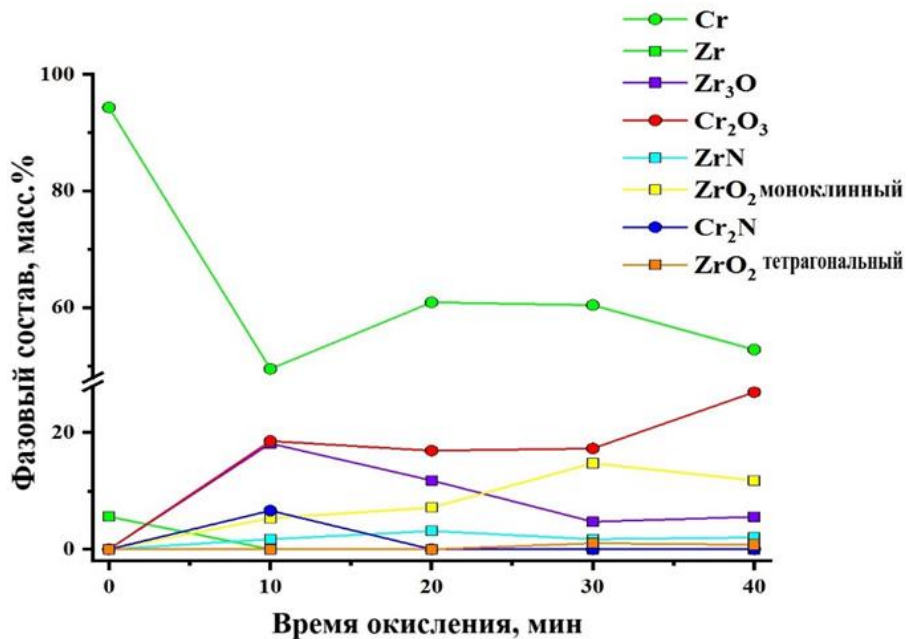


Рисунок 3.5.4. Изменение фазового состава в зависимости от времени окисления образцов для многослойных покрытий CrN/Cr

Важно особенностью данного образца оказалось наличие высокого содержания остаточного  $\alpha$ -Cr (53 мас.%) даже после 40 мин окисления.

Общие закономерности для обоих случаев заключается уменьшении содержания чистого хрома, и увеличение его оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для однослойного

покрытия содержание фазы оксида составило 36 масс.%, в то время как для многослойных покрытий этот процент меньше и составляет 27 масс.%. Однако, в случае многослойных образцов обнаруживается присутствие большого количества неокисленного хрома при 40 минутах окисления. Однако наиболее важным фактором и критерием оценки эффективности покрытий является их способность предотвратить диффузию хрома в цирконий и, как следствие, и не дать образовываться оксиду циркония  $ZrO_2$ . Исходя из графиков на рисунках 3.5.2. и 3.5.4. можно заметить, что количество образовавшегося оксида циркония в образцах с многослойным покрытием ниже, чем для однослойных образцов. В ряде статей, посвященных покрытиям тепловыделяющих оболочек особое внимание уделяется исследованию механизма предотвращения диффузии хрома в цирконий [33]. Одно из возможных соединений, которое может считаться защитой от диффузии можно назвать  $ZrN$ . Однако, его содержание как в многослойных, так и в однослойных покрытиях достигает лишь 7%.

### 3.6. In situ дифракция

Фазовые превращения в сплаве Э110 с однослойным покрытием Cr и многослойным покрытием CrN/Cr-500 при линейном нагреве от комнатной температуры до 1250°C представлены на рисунках 3.6.1 и 3.6.2. Данные РФА показали, что фазовый состав образца с однослойным покрытием при комнатной температура представлен только фазами  $\alpha$ -Zr и  $\alpha$ -Cr с гексагональной плотноупакованной и объемно-центрированной кубическими решетками соответственно (рисунок 3.6.1). Фазовый состав данного образца не изменялся до температуры 900°C. В этом интервале температур наблюдается лишь сдвиг рефлексов  $\alpha$ -Zr и  $\alpha$ -Cr в сторону меньших углов, что свидетельствует о тепловом расширении. Повышение температуры с 900 до 1250°C сопровождается  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовым превращением Zr, что хорошо согласуется с фазовой диаграммой Zr [34]. При достижении температуры 1250°C появилась фаза  $Cr_2Zr$ , образовавшаяся в результате взаимной диффузии атомов Cr-Zr при высокой температуре [35,36]. Фазовый состав осажденного многослойного CrN/Cr-500

покрытия состояли из фаз  $\alpha$ -Zr,  $\alpha$ -Cr и CrN (рисунок 3.6.3). Повышение температуры до 800°C не изменяет фазовый состав этого образца. Фаза CrN начала частично разлагаться с образованием Cr<sub>2</sub>N выше 800°C. Фаза  $\alpha$ -Zr(N) стабилизировалась азотом при высоких температурах, что наблюдалось и в [31]. Дальнейшее повышение температуры до 1000°C привело к образованию ZrN, что подтвердило диффузию азота в сплав Zr. Образование Cr<sub>2</sub>Zr фазы при линейном нагреве до 1250°C не обнаружено. По данным РФА все образцы с многослойными покрытиями CrN/Cr показали сходные фазовые превращения для различной толщины слоя (50, 250 или 500 нм).

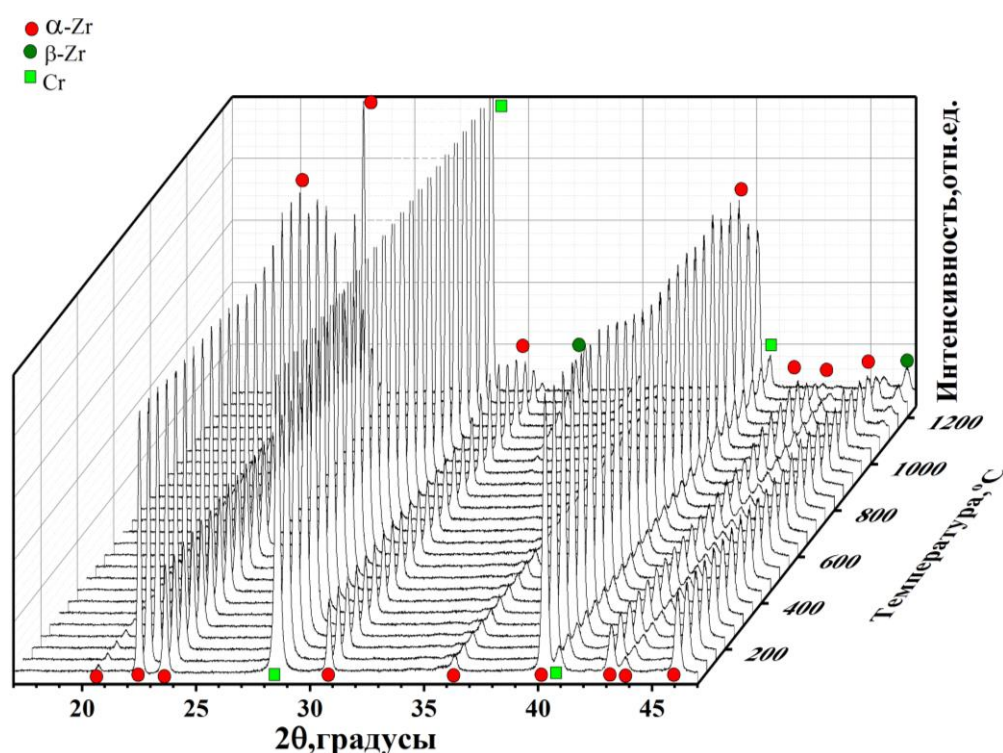


Рисунок 3.6.1. Фазовые превращения в сплаве Э110 с однослойным покрытием Cr при линейном нагреве в интервале температур 25–1250°C

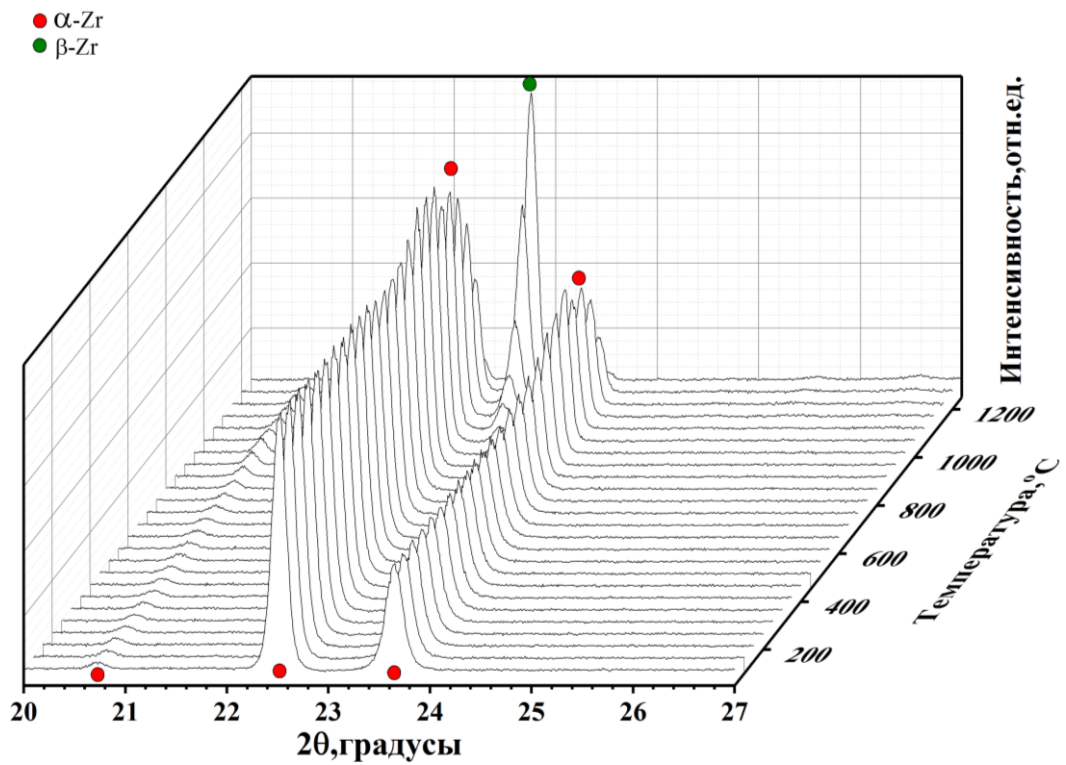


Рисунок 3.6.2. Фазовые превращения в сплаве Э110 с однослойным покрытием Cr при линейном нагреве в интервале температур 25–1250°C в диапазоне углов 20 – 27°

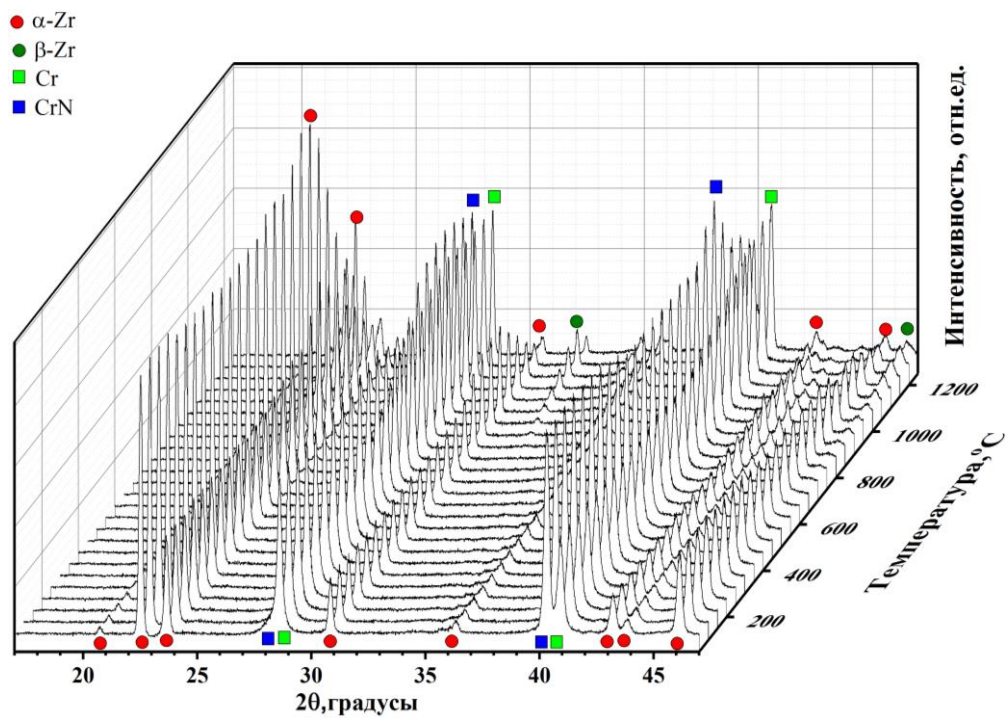


Рисунок 3.6.3. Фазовые превращения в сплаве Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-500 при линейном нагреве в интервале температур 25–1250°C



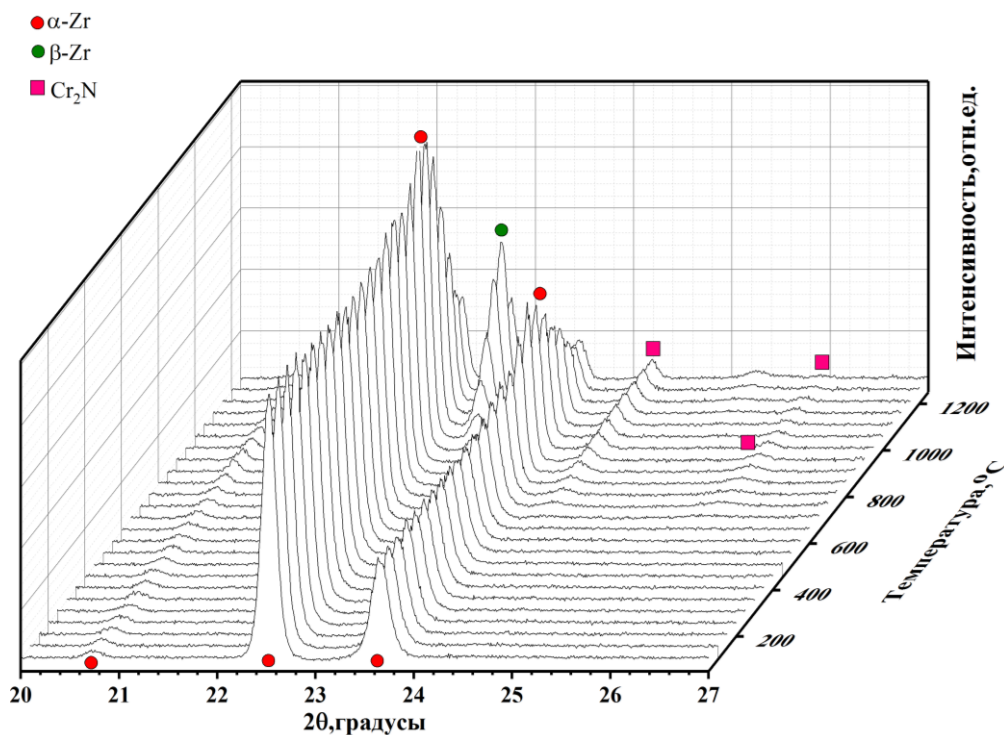


Рисунок 3.6.4. Фазовые превращения в сплаве Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-500 при линейном нагреве в интервале температур 25–1250°C в диапазоне углов 20 – 27°

Следующим этапом исследования были дифракционные измерения при высокотемпературной изотермической выдержке при 1250°C. в течение 20 мин, представленные на рисунках 3.6.5-3.6.8.

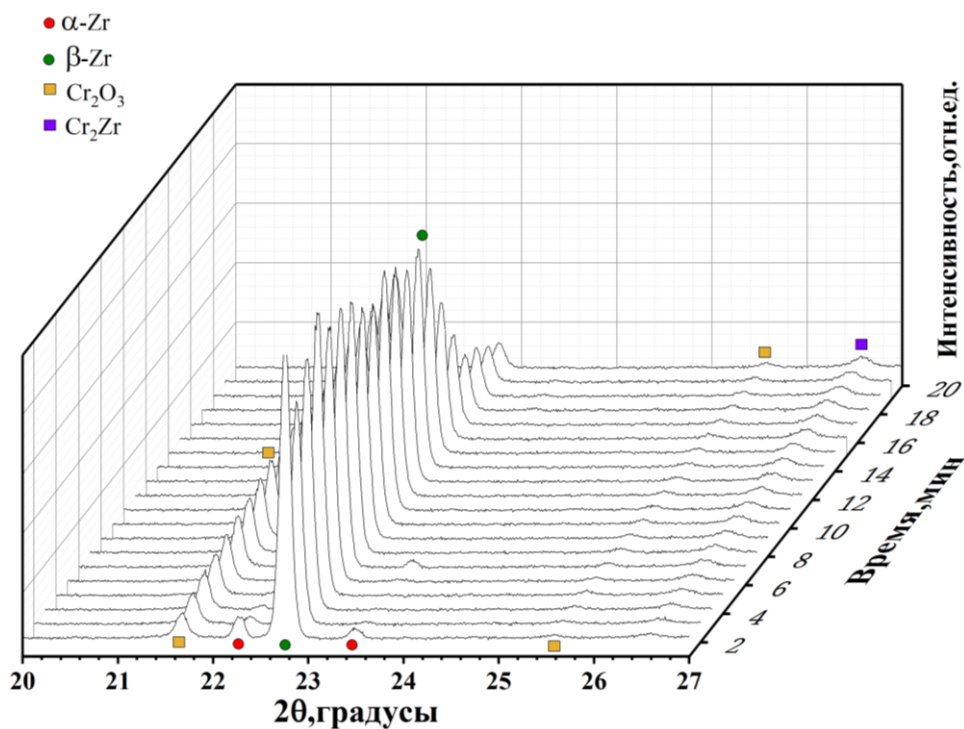


Рисунок 3.6.5. Изменение фазового состава образца Э110 с однослойным покрытием Cr в течении 20 минут выдержки при температуре 1250°C

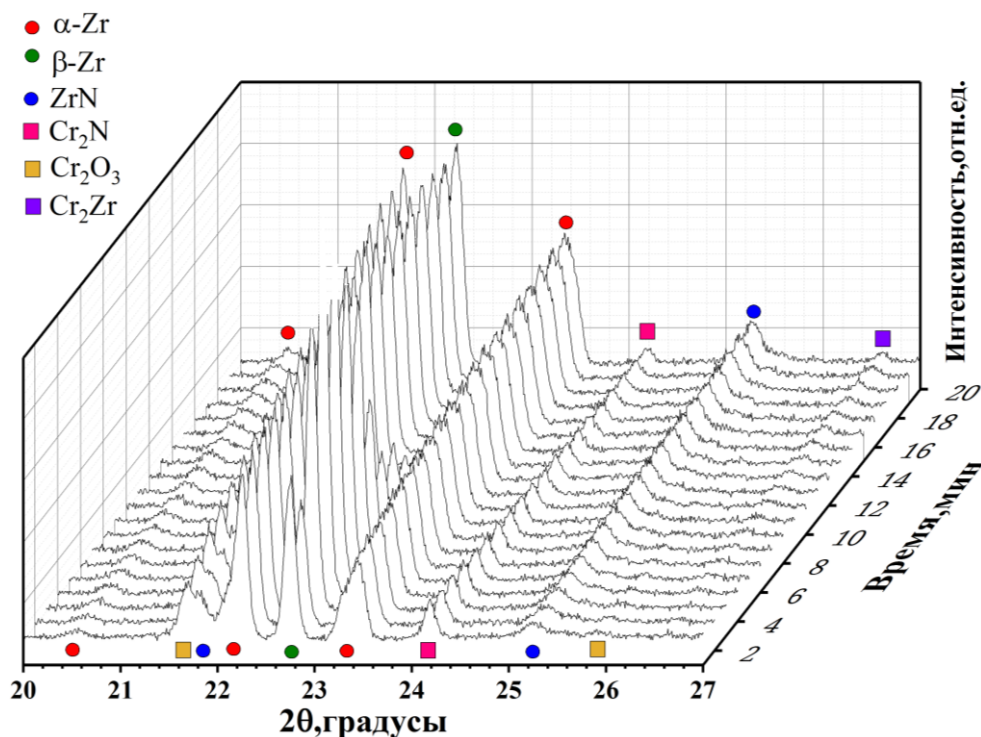


Рисунок 3.6.6. Изменение фазового состава образца Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-50 в течении 20 минут выдержки при температуре 1250°C

Рентгенофазовый анализ показал, что фаза  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  образовалась при 1250°C в образце Э110 с однослойной подложкой Cr. Содержание  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  увеличивалось со временем выдержки. Более того, появление фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  наблюдалось через 1-2 мин, что, по-видимому, связано с поверхностным окислением образца остаточным кислородом при высокой температуре. Поверхностное окисление также было обнаружено для образцов с многослойными покрытиями CrN/Cr. Время фазообразования  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  для различных образцов составило: 6 мин – CrN/Cr-50; 12 мин – CrN/Cr-250; 10 мин – CrN/Cr-500. Известно, что рост слоя ZrN может препятствовать диффузии Cr в сплав Zr [33], что подтверждается рентгенографией. Полученные результаты показали, что взаимная диффузия Cr-Zr замедляется в случае нанесения многослойного покрытия. Образцу с покрытием CrN/Cr-250 удалось подавить процесс диффузии на 12 минут, что является лучшим результатом среди представленных образцов. Однако следует отметить, что барьерные свойства покрытий CrN/Cr сохранялись только кратковременно при температуре 1250°C.

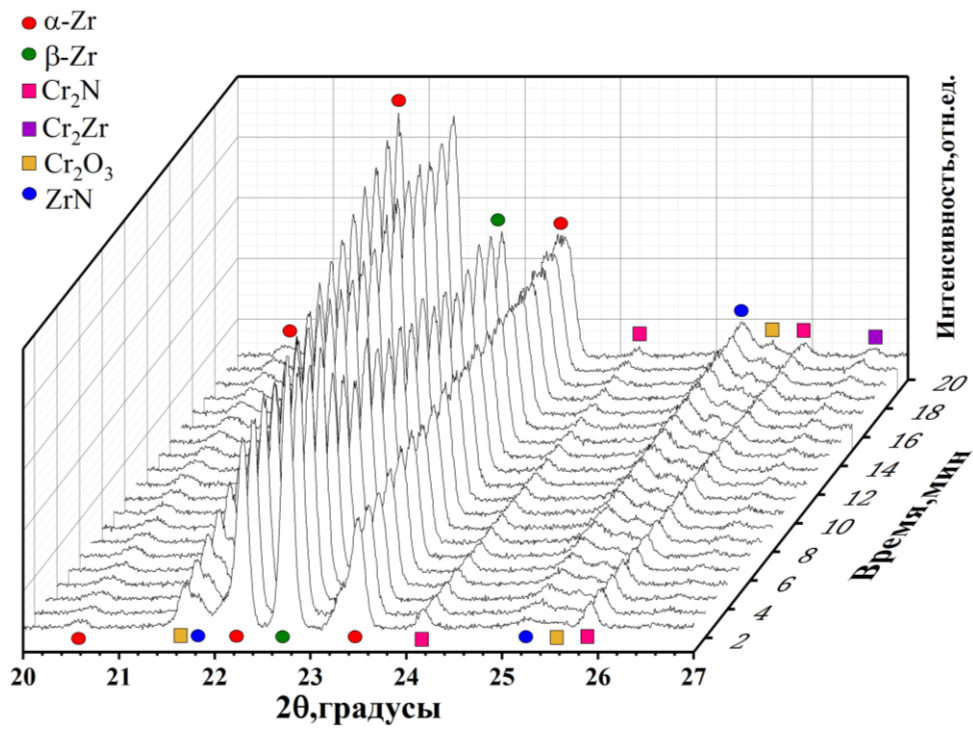


Рисунок 3.6.7. Изменение фазового состава образца Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-250 в течении 20 минут выдержки при температуре 1250°C

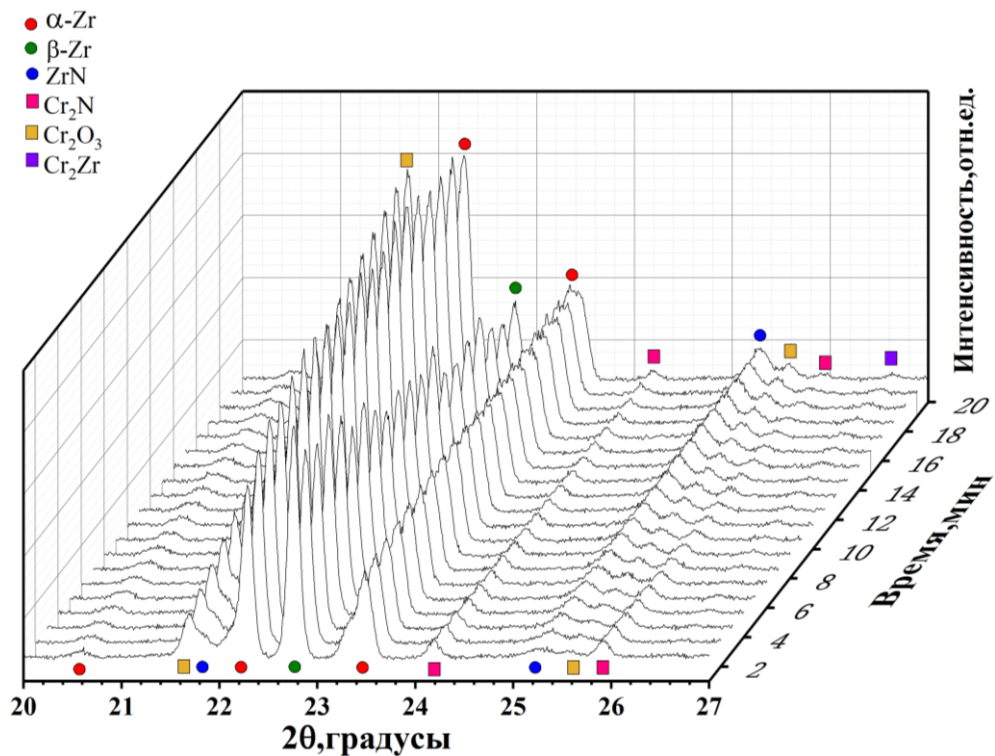


Рисунок 3.6.8. Изменение фазового состава образца Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-500 в течении 20 минут выдержки при температуре 1250°C

### 3.7. Исследования при сверхвысоких температурах

Приведенные в разделе выше результаты свидетельствуют о том, что применение многослойных покрытий напрямую влияет на подавление диффузии увеличивает время возможной эксплуатации ТВЭЛов в случаи аварий типа LOCA, при которой кратковременный нагрев оболочек ТВЭЛов может достигать температуры  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ . Однако, большинство работ, связанных с данной тематикой, представляют из себя математические модели. В рамках данной работы было предложено рассмотреть зааварийные условия ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) для оценки эффективности применения многослойных покрытий при сверхвысоких температурах. Высокотемпературные *in situ* дифракционные исследования были проведены на образцах с однослойным хромовым покрытием и покрытием CrN/Cr-250, которое показало лучшую стойкость к окислению.

Результаты, представленные на рисунках 3.7.1 и 3.7.2., демонстрируют влияние температуры на образец с однослойным покрытием Cr.

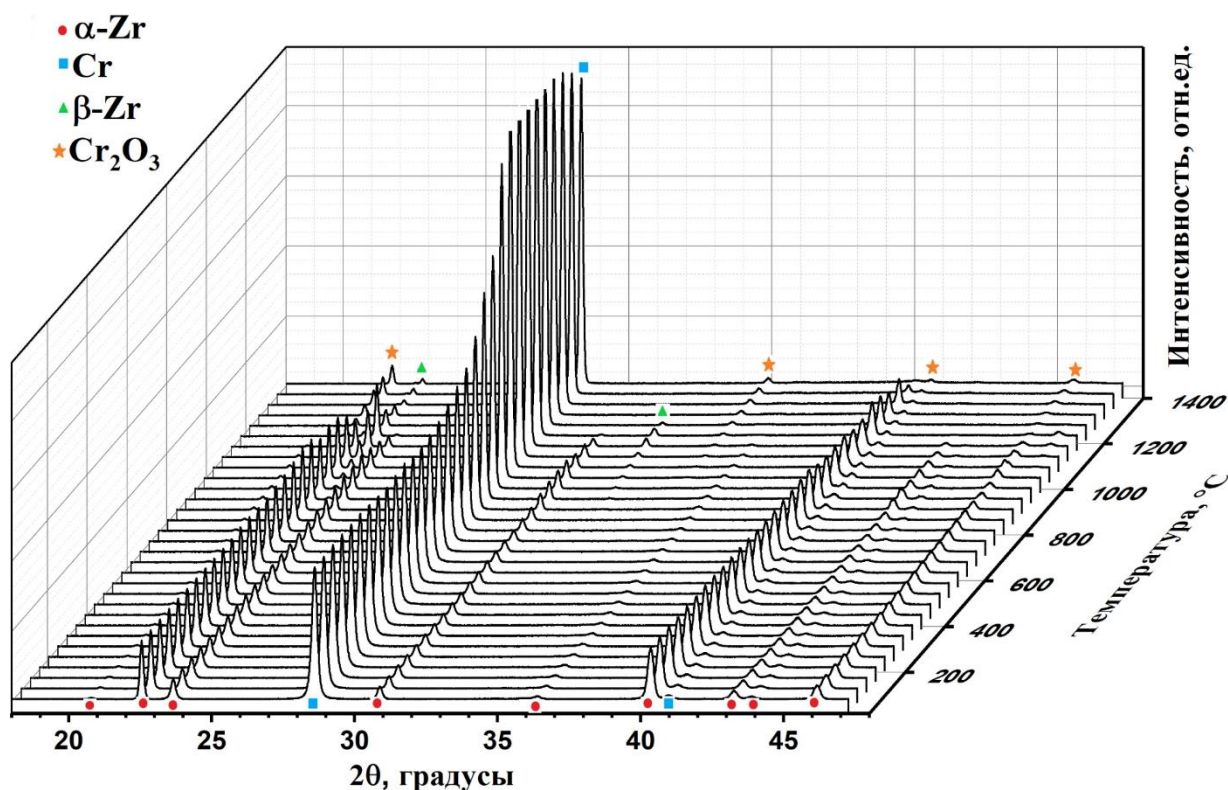


Рисунок 3.7.1. Изменение фазового состава образца Э110 с однослойным покрытием Cr в диапазоне температур 25 –  $1400^{\circ}\text{C}$  при скорости нагрева  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

До 900°C фазовый состав образца с однослойным покрытием не изменяется. В этом диапазоне температур наблюдаются рефлексы характерные для фаз  $\alpha$ -Zr и  $\alpha$ -Cr. При достижении температуры 900°C заметно смещение рефлексов данных фаз в сторону меньших углов. Данное смещение свидетельствует об увеличении параметров кристаллической решетки, связанного с тепловым расширением образцов. После достижения температуры 900°C наблюдается переход фазы  $\alpha$ -Zr в фазу  $\beta$ -Zr, что не противоречит фазовым диаграммам Zr. При достижении температуры нагрева 1200°C возникает фаза  $\text{Cr}_2\text{Zr}$ , что продемонстрировано на рисунке 3.7.2. Данная фаза возникла в результате взаимной диффузии Cr-Zr, которое происходит при высоких температурах. Стоит также отметить процесс перехода исходного  $\alpha$ -Cr в фазу его оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В диапазоне 1200°C-1400°C наблюдается увеличение интенсивности фазы  $\text{Cr}_2\text{Zr}$ , что свидетельствует об увеличении количества данной фазы в образце.

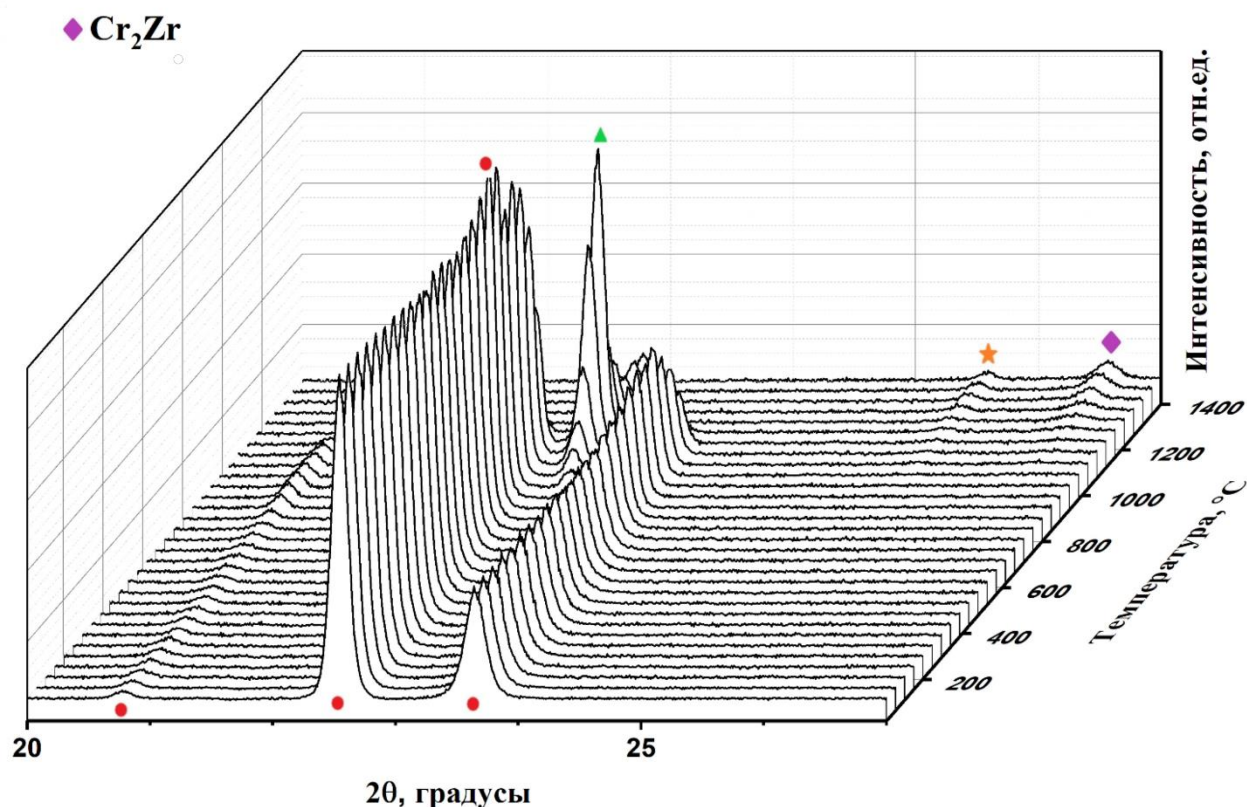


Рисунок 3.7.2. Изменение фазового состава образца Э110 с однослойным покрытием Cr в диапазоне температур 25 – 1400°C при скорости нагрева 5°C/мин в диапазоне углов 20 – 27°

Динамика для многослойного образца, представленного на рисунках 3.7.3 и 3.7.4, несколько отличается от динамики однослойного образца. При температуре 650°C возрастает количество фазы Cr<sub>2</sub>N. Данный рост сопровождается уменьшением фазы CrN. При повышении температуры до 900°C сопровождается переходом α-Zr в β-Zr. Однако, полного перехода при повышении температуры не происходит. Это связано с тем, что разложение CrN в Cr<sub>2</sub>N оказывает стабилизирующее воздействие на α-Zr. При 1000°C наблюдается уменьшение фазы Cr<sub>2</sub>N и возникновение рефлексов ZrN. Это объясняется тем, что азот, образовавшийся при разложении фазы Cr<sub>2</sub>N начал взаимодействовать с Zr. Также существенным различием между однослойным и многослойным покрытием следует отметить температуру образования фазы Cr<sub>2</sub>Zr. Если при однослойном покрытии возникновение данной фазы наблюдалось при температуре около 1200°C, то при многослойных покрытиях температура образования данной фазы возрастает до 1350°C.

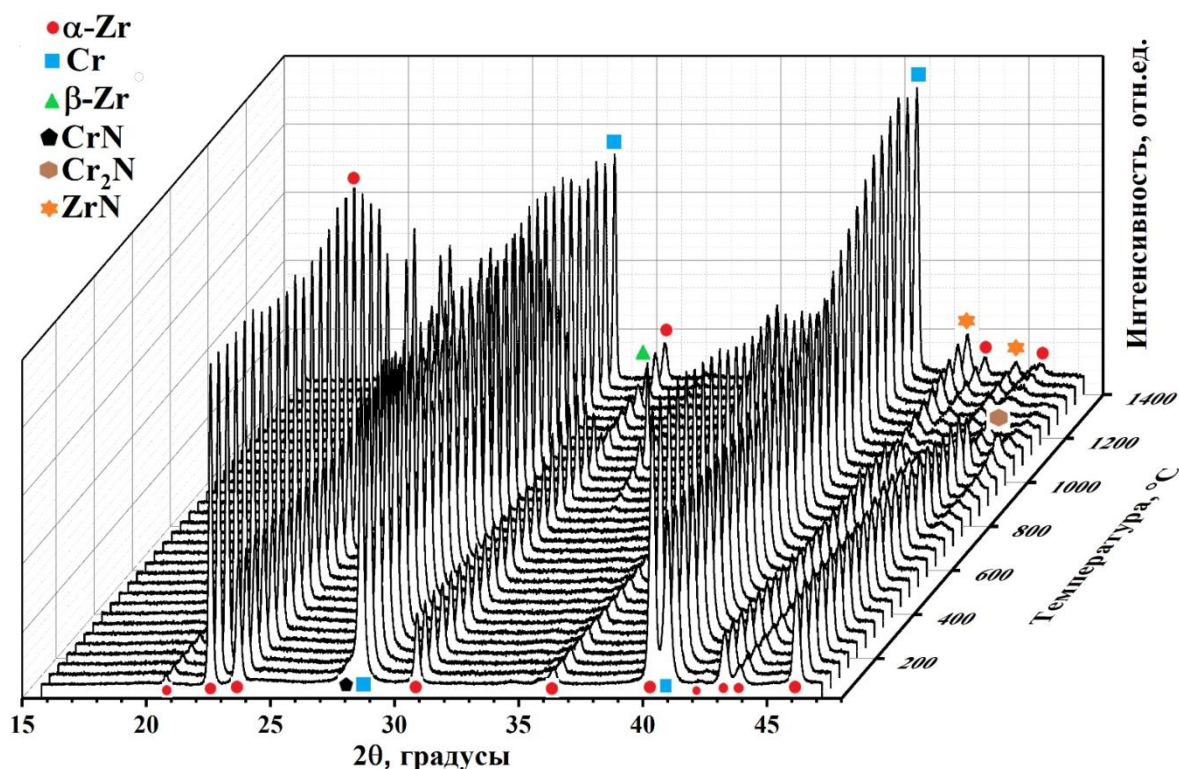


Рисунок 3.2.3. Изменение фазового состава образца Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-250 в диапазоне температур 25 – 1400°C при скорости нагрева 5°C/мин

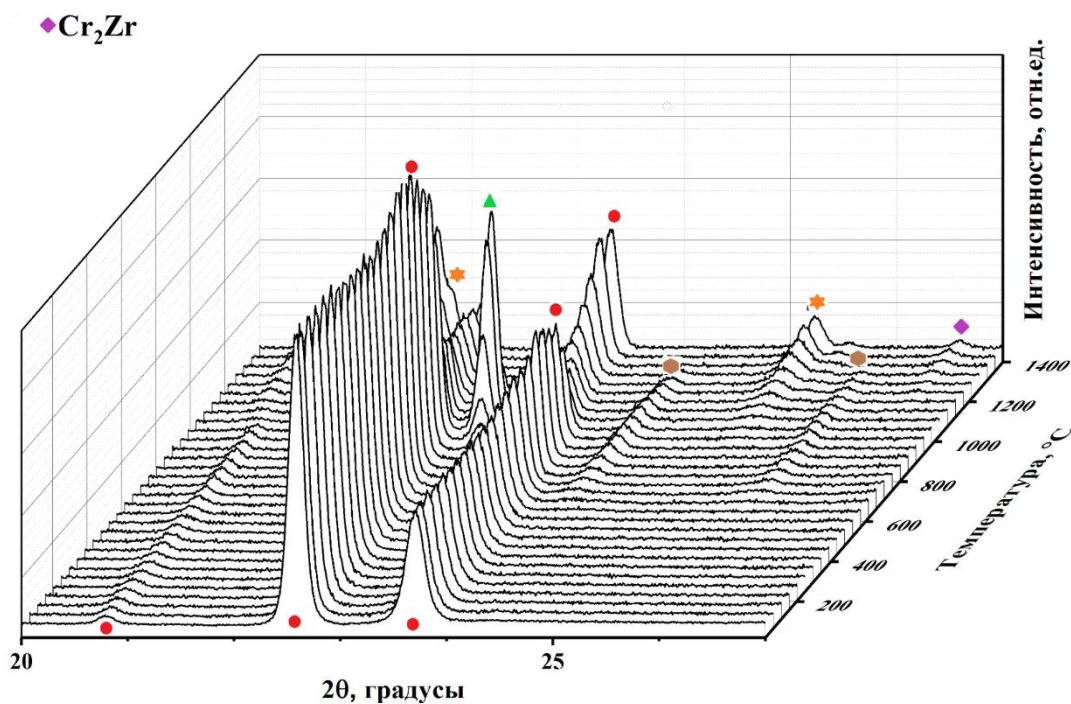


Рисунок 3.2.4. Изменение фазового состава образца Э110 с многослойным покрытием CrN/Cr-250 в диапазоне температур 25 – 1400°C при скорости нагрева 5°C/мин в диапазоне углов 20 – 27°

Смещение температуры образования фазы Cr<sub>2</sub>N на 150°C, полученное в данных экспериментах, как и увеличение времени образования данной фазы при выдержке связано с тем, что многослойные покрытия CrN/Cr замедляют взаимную диффузию атомов хрома и циркония за счет образования защитного слоя ZrN на границе покрытие – подложка. Возникновение данного слоя – результат разложения CrN при высокой температуре. Длительность барьерного эффекта зависит от толщины слоя многослойного CrN/Cr покрытия. Барьерные свойства покрытий CrN/Cr сохраняются только в течение короткого времени (несколько минут) при 1250°C. Таким образом можно сделать вывод, что архитектура многослойных покрытий напрямую влияет на кинетику окисления.

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

Ценность современных научных исследований на данный момент определяется не только масштабом полученных результатов, смысл которых может найти применение после длительного времени, но и применимостью в масштабах промышленности. В результате этого вопрос коммерческой ценности становится одним из основных. Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности научно - технического исследования, оценка его эффективности, уровня возможных рисков, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации. Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

- организовать работы по научному исследованию;
- осуществить планирование этапов выполнения исследования;
- оценить коммерческий потенциал и перспективность проведения научного исследования;
- рассчитать бюджет проводимого научно-технического исследования;
- произвести оценку социальной и экономической эффективности исследования.

### **4.1. Предпроектный анализ**

#### **4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования**

Результатом исследования является определение коррозионной стойкости покрытий к высокотемпературному окислению, которые должны имитировать ситуацию возможных аварий с потерей теплоносителя. Так как вопросам безопасности в отраслях атомной энергетики в России уделяется повышенное внимание, то данные полученные в работе могут быть использованы для дальнейших разработок в области покрытий



тепловыделяющих элементов. Результаты данной работы могут быть использованы такими корпорациями как «Росатом» и другими предприятиями, работающими в данных областях.

Сегментировать рынок, заинтересованных в исследованиях в области покрытий представлено в таблице

Таблица 4 Карта сегментирования рынка услуг по нанесению покрытий.

	Практические применения для использования на ТВЭЛах	Изучение фундаментальных механизмов взаимодействия покрытий при окислении
Исследовательские центры университетов		
Научные центры		
Лаборатории при предприятиях атомной энергетики		

#### **4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

Полуэмпирические методы исследования обрели большую популярность в связи с высокой точностью получаемых результатов. Полуэмпирические методы более 50 лет являются основным источником знаний, получаемых в молекулярной спектроскопии. Но для получения информации необходимо затратить большое количество времени для интерпретации спектров. С другой стороны, с каждым годом все сильнее развиваются теоретические способы получения информации, например, *ab initio* методы. Сейчас они могут достаточно хорошо определить положение линий для 2-х атомных молекул или симметричных волчков, но для молекул с большим числом атомов точность результатов уступает экспериментальным на несколько порядков. И также необходимы вычислительные машины высокой мощности для обработки большого количества данных.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку

сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

В данном научном исследовании создается метод анализа молекул типа асимметричного волчка в несинглетных электронных состояниях. Метод является полуэмперическим, что позволяет значительно повысить точность результатов, по сравнению с теоретическими методами.

С помощью теоретических расчетов (например, используя *ab initio* методы) можно определить параметры потенциальной функции, однако для молекул с тремя и более атомами точность таких расчетов уступает экспериментальным на 4-5 порядков. В дополнение, подобные расчеты требуют больших объемов вычислительной мощности, для проведения расчетов параметров высших порядков. На данный момент необходимые мощности труднодостижимы.

В таблице 5 приведена оценка конкурентов, где Ф – разрабатываемый проект, к1 – исследование, проведенное с применением *ab initio* методов, к2 – исследование, проведенное организацией, которая занимается исследованием атмосферы.

Таблица 5 Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Бф	Бк1	Бк2	Кф	Кк1	Кк2
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Удобство в эксплуатации	0,2	4	3	3	0,8	0,6	0,6
2. Точность получаемых результатов	0,3	5	2	4	1,5	0,6	1,2
3. Энергоэкономичность	0,05	5	2	5	0,25	0,1	0,25
4. Надежность	0,1	4	3	4	0,4	0,3	0,4
5. Простота получения информации	0,05	3	4	2	0,15	0,2	0,1
6. Безопасность	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
1. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	2	3	0,5	0,2	0,3
2. Цена	0,1	5	3	5	0,5	0,3	0,5

3. Время	0,05	3	5	3	0,15	0,25	0,15
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>39</b>	<b>29</b>	<b>34</b>	<b>4,5</b>	<b>2,5</b>	<b>3,75</b>

### 4.1.3. SWOT-анализ

SWOT – представляет собой комплексный анализ научно - исследовательского проекта (таблица 6). Применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Анализ проводится в 3 этапа.

*Первый этап* заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Таблица 6 – Матрица SWOT-анализа

<p><b>Сильные стороны</b></p> <p>С1. In situ использование синхротронного излучения .</p> <p>С2. Различные методы исследования в рамках рентгеновского излучения.</p> <p>С3. Уникальные параметры покрытий.</p> <p>С4. Результаты применимы в любом исследовании, связанном с окислениями покрытиями.</p>	<p><b>Слабые стороны</b></p> <p>Сл1. Длительный период при некоторых видах исследований.</p> <p>Сл2. Длительный период обучения персонала.</p> <p>Сл3. Отсутствие структурированных данных по покрытиям.</p> <p>Сл4. Нерегулярность работы источника синхротронного излучения.</p>
<p><b>Возможности</b></p> <p>В1. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров, а также российских корпораций.</p> <p>В2. Использование научно - исследовательских достижений ТПУ.</p> <p>В3. Возможность улучшения параметров системы магнетронного распыления.</p> <p>В4. Возможность появления новых параметров для нанесения пленок</p>	<p><b>Угрозы</b></p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства.</p> <p>У2. Ограничения на экспорт технологии.</p> <p>У3. Ограничения возможностей систем для напыления покрытий.</p> <p>У4. Повышение издержек</p>

*Второй этап* состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды.

Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 7. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Таблица 7 Матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны проекта				
		C1	C2	C3	C4
Возможности проекта	B1	+	+	+	+
	B2	+	+	+	+
	B3	-	0	0	+
	B4	-	+	+	+

В рамках *третьего этапа* должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 8).

Таблица 8 SWOT-анализ

	<b>Сильные стороны</b>	<b>Слабые стороны</b>
	<p>C1. In situ использование синхротронного излучения .</p> <p>C2. Различные методы исследования в рамках рентгеновского излучения.</p> <p>C3. Уникальные параметры покрытий.</p> <p>C4. Результаты применимы в любом исследовании, связанном с окислениями покрытиями.</p>	<p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства.</p> <p>У2. Ограничения на экспорт технологии.</p> <p>У3. Ограничения возможностей систем для напыления покрытий.</p> <p>У4. Повышение издержек</p>
<p><b>Возможности</b></p> <p>B1. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров, а также российских корпораций.</p> <p>B2. Использование научно - исследовательских достижений ТПУ.</p> <p>B3. Возможность улучшения параметров системы магнетронного распыления.</p> <p>B4. Возможность появления новых параметров для нанесения пленок</p>	<p>Сотрудничество с иностранными коллегами позволяет расширить область знаний, повысить квалификацию персонала, повысить безопасность эксплуатаций атомных электростанций.</p>	<p>Интерес отечественной промышленности в областях атомной энергетики предоставляет доступ к коллективным исследования и дополнительному финансированию. Нужно развивать новые методы исследования, для того чтобы уменьшить трудоёмкость работы и увеличить длительность эксплуатации тепловыделяющих элементов.</p>

<p><b>Угрозы</b></p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства.</p> <p>У2. Ограничения на экспорт технологии.</p> <p>У3. Ограничения возможностей систем для напыления покрытий.</p> <p>У4. Повышение издержек</p>	<p>Финансирование может быть прервано отсутствием спроса на новые технологии, ограничениями на экспорт и несвоевременным финансированием научного исследования. Также следует отметить то, что параметры оптимальных покрытий не смогут быть реализованы в промышленных масштабах.</p>	<p>Отсутствие необходимых экспериментальных данных и длительность периода исследований может привести к отсутствию спроса на новые технологии. Область атомной энергетики также ограничена небольшим числом участников, что может негативно сказаться на финансировании проекта.</p>
--	--	--

Приведение анализа показало, что на этапе разработки технология имеет высокий шанс на коммерциализацию, в случае наличия интереса у партнеров и удачно выполненных исследованиях.

#### **4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации**

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации, выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого заполнена специальную форма, содержащая показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (таблица 9).

При проведении анализа по таблице, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

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

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

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

Значение  $B_{\text{сум}}$  позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. В итоге получилось, что разработка является перспективной, а уровень имеющихся знаний у разработчика выше среднего.

По результатам оценки выделяются слабые стороны исследования, дальнейшего улучшения необходимо провести маркетинговые исследования рынков сбыта, разработать бизнес-план коммерциализации научной разработки и проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок.

Таблица 9 Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно - технического задела	5	4
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	3
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	5
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	5	5
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	3

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	5	5
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	5	5
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
15	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	65	59

#### **4.1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования**

Для коммерциализации результатов, проведенного исследования будут использоваться следующие методы: инжиниринг и передача интеллектуальной собственности.

Инжиниринг будет предполагать предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной, именуемой консультантом, другой стороне, именуемой заказчиком, комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика.

Передача интеллектуальной собственности будет производиться в уставной капитал предприятия или государства.

Данные методы коммерциализации будут наиболее продуктивными в отношении данного проекта.

#### 4.2. Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта (таблица 10).

Таблица 10 Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Северский химический кандидат	Разработка оптимальных параметров покрытий CrN/Cr
Корпорация «Росатом»	Определение механизмов взаимной диффузии в покрытиях CrN/Cr

В таблице 11 представлена иерархия целей проекта и критерии достижения целей.

Таблица 11 Цели и результат проекта

<b>Цели проекта:</b>	Разработка многослойных покрытий CrN/Cr
<b>Ожидаемые результаты проекта:</b>	Нанесение многослойных покрытий CrN/Cr Анализ экспериментальных данных, полученных в результате высокотемпературного окисления
<b>Критерии приемки результата проекта:</b>	Получение параметров слоев многослойных покрытий, обеспечивающих защитные свойства сплава Э110 при высокотемпературном окислении
<b>Требования к результату проекта:</b>	<b>Требование:</b>
	Разработка и реализация метода получения параметров многослойного покрытия

В таблице 12 представлена организационная структура проекта (роль каждого участника, их функции, трудозатраты).



Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» – параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованными в рамках данного проекта (таблица 13).

### 4.3. Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

План управления научным проектом должен включать в себя следующие элементы:

- иерархическая структура работ проекта;
- контрольные события проекта;
- план проекта;
- бюджет научного исследования.

Таблица 12 Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Сыртанов Максим Сергеевич, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов ТПУ, Кандидат технических наук	Руководитель	Постановка задачи, контроль выполнения работ	114
2	Пирожков Алексей Владимирович, студент гр. 0БМ01 ТПУ	Исполнитель по проекту	Нанесение покрытий CrN/Cr на подложку из Э110	492
ИТОГО				606

Таблица 13 Ограничения проекта

<b>Фактор</b>	<b>Ограничения/ допущения</b>
3.1. Бюджет проекта	33457053,6
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ, грант РФФИ
3.2. Сроки проекта:	01.09.2020-31.05.2022
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.09.2020
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.2022

#### 4.3.1. План проект

В рамках планирования научного проекта построены календарный график проекта (таблицы 14, 15).

Таблица 14 Календарный план проекта

<b>Название</b>	<b>Длительность, дни</b>	<b>Дата начала работ</b>	<b>Дата окончания работ</b>	<b>Состав участников</b>
Утверждение темы магистерской диссертации	7	01.09.20	07.09.20	Сыртанов М.С.; Пирожков А.В.
Согласование плана работ	7	08.09.20	15.09.20	Сыртанов М.С.; Пирожков А.В.
Литературный обзор	108	16.09.20	01.01.21	Сыртанов М.С.; Пирожков А.В.
Проведение экспериментов, обработка полученных данных и обсуждение результатов	322	01.01.21	31.12.21	Сыртанов М.С.; Пирожков А.В..
Написание отчета	162	01.01.22	31.05.22	Сыртанов М.С.; Пирожков А.В.
<b>Итого:</b>	606			

Таблица 15 Календарный план график проведения НИОКР по теме

Наименование этапа	Т, дней	2020				2021								2022									
		Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	
Утверждение темы магистерской диссертации	7	■																					
Согласование плана работ	7	■																					
Литературный обзор	108	■	■	■	■																		
Проведение экспериментов, обработка и обсуждение результатов	322					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Написание отчета	162																	■	■	■	■	■	■

■ –Пирожков А.В

■ Пирожков А.В., Сыртанов М.С.

#### 4.4. Бюджет научного проекта

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты сгруппированы по статьям. В данном исследовании выделены следующие статьи:

1. Сырье, материалы;
2. Специальное оборудование для научных работ;
3. Заработная плата;
4. Отчисления на социальные нужды;
5. Научные и производственные командировки;
6. Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями;
7. Накладные расходы.

Сырье и материалы. Расчёт материальных затрат включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта (таблица 16).

Таблица 16 Расчет затрат по статье «Сырье и материалы»

Наименование	Единицы измерения	Количество	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
Порошок Zr	кг	1	106419	106419
Порошок Cr	кг	1	8500	8500
Халат	шт	1	1000	1000
Бумага наждачная, зернистость 800	шт	4	30	120
Бумага наждачная, зернистость 1500	шт	4	52	208
Бумага наждачная, зернистость 2000	шт	4	115	460
Бумага наждачная, зернистость 4000	шт	4	170	680

Продолжение таблицы 16

Энергия	Наименование	Время работы оборудования, час	Потребляемая мощность, кВт	Цена за 1 кВт·ч	Сумма, руб
	ПК	1500	3	3.85	17325
	НТО	700	8		21560
Всего		156272			
<b>Итого по статье, руб.</b>					156272

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ. В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по теме НИР (таблица 17), шлифовально-полировочная машина “Saphir 320” был заранее закуплен и использован в лаборатории НЛ ВИИ ТПУ. Также использовался дифрактометр «SHIMADZU XRD-7000S».

Таблица 17 Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Компьютер (HP)	1	100000,0	100000,0
2	Программное обеспечение Microsoft Office	1	5990,0	5990,0
3	Saphir 320	1	889590.68	889590,68
4	SHIMADZU XRD-7000S	1	30000000	30000000
5	База данных PDF-4+	1	100000	100000
<b>Итого, руб.:</b>				31095580,68

*Расчет основной заработной платы.* В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по

заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. Расчет основной заработной платы сводится в таблице 1.16

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата;

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата

Основная заработная плата ( $Z_{осн}$ ) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_{раб}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

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

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

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

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

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

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

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 2-х человек – научного руководителя и исполнителя. Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 18.

Таблица 18 Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Консультант	Магистрант
Календарное число дней	365	365	365

Количество нерабочих дней	99	99	99
- выходные дни	14	14	14
- праздничные дни			
Потери рабочего времени	24	24	24
- отпуск	14	14	14
- невыходы по болезни			
Действительный годовой фонд рабочего времени	212	212	212

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b * (k_{пр} + k_d) * k_p, \text{ где}$$

$Z_b$  – базовый оклад, руб.;  $k_{пр}$  – премиальный коэффициент (определяется Положением об оплате труда);  $k_d$  – коэффициент доплат и надбавок;  $k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 19.

Таблица 19 Расчет основной заработной платы (консультант, чуть меньше, чем руководитель)

Исполнители	$Z_b$ , руб.	$k_{пр}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Руководитель	26116	1	0,02	1,3	34629.82	1829.50	212	387854
Консультант	21463	1	0,02	1,3	28459.94	1503.54	212	318751
Магистрант	5786	-	-	1,3	7523	397.44	212	84257
Итого $Z_m$								790849

*Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.*

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = Z_{\text{осн}} * k_{\text{доп}}, \text{ где}$$

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

$k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной зарплаты ( $k_{\text{доп}}=0.15$ );

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

В таблице 20 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 20 Заработная плата исполнителей НТИ (Консультант)

Заработная плата	Руководитель	Консультант	Магистрант
Основная зарплата	387854	318751	84244.2
Дополнительная зарплата	58178.1	47812.7	12636.6
Зарплата исполнителя	446032.1	366563.7	96880.8
Итого по статье $C_{зп}$ , руб	909476.5		

Отчисления на социальные нужды. Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

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

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

На 2022 г. в соответствии с главой 34 налогового кодекса РФ установлен размер страховых взносов равный 30%

Отчисления на социальные нужды со стороны руководителя составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 * 446032.1 = 133809,63 \text{ рублей}$$

Отчисления на социальные нужды со стороны консультанта составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 * 366563.7 = 109969,1 \text{ рублей}$$

Отчисления на социальные нужды со стороны магистранта составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,3 * 96880.8 = 29064,24 \text{ рублей}$$



Тогда общие отчисления составят 272842.96 рублей

Научные и производственные командировки. В эту статью включаются расходы по командировкам научного и производственного персонала, связанного с непосредственным выполнением конкретного проекта, величина которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы.

Затраты на научные и производственные командировки составляют 271300 руб.

Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями.

Сторонней организацией был выполнена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), полученная в центре коллективного пользования ТГУ.

Таблица 21 Расчет затрат на подрядные работы

Метод анализа	Количество проб	Стоимость, руб	Итого, руб
СЭМ	4	6000	24000

Итого на оплату работ выходит 24000 руб.

*Накладные расходы.* Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{рук}} + Z_{\text{маг}}) = 0,8 \cdot (446032.1 + 366563.7 + 96880.8) \\ = 727581.2$$

где  $k_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов принят 0,8.

Общие затраты проекта приведены в таблице 22.

Таблица 22 Затраты научно-исследовательской работы

Вид исследования	Затраты по статьям									
	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Доп-ая заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Научные и производственные командировки	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями	Прочие прямые расходы	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
Данное исследование	156272	31095580,68	790849	118627,374	272842,96	271300	24000	-	727581,2	33457053,6
Аналог	160000	40000000	5271101	790665.2	1818529.8	-	-	-	4849412.8	45431101

## 4.5. Операционные затраты

Операционные затраты будут вычислены по следующей формуле:

Опер. затр. = сырьё + амортизация + ЗП(осн + доп) +  
соц. отч. + науч. ком. + контр. расх. + накл. расх = 156272 + 31095580,68 +  
909476.5 + 272842.96 + 271300 + 24000 + 727581.2 = 33457053,6 рублей ,  
что составляет 67% от себестоимости проекта.

Амортизация научного оборудования вычислялась по следующему принципу.

Срок полезного использования оборудования составлял 10 лет, поэтому норма амортизации составляет:

$$N_a = \frac{100\%}{10} = 10\%$$

где  $N_a$  – норма амортизации в процентах.

Первоначальная стоимость оборудования составляла 31095580,68 рублей. Из этого следует, что годовая сумма амортизации составляет:

$$C_{\text{перв.}} = \frac{C_{\text{об}} \cdot N_a}{100} = \frac{31095580,68 \cdot 10}{100} = 3109558,068 \text{руб}$$

### 4.5.1. Организационная структура проекта

Данный проект представлен в виде проектной организационной структуры. Проектная организационная структура проекта представлена на рисунке 4.5.1.1.



Рисунок 4.5.1.1. Проектная структура проекта

#### 4.5.2. План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта (таблица 23).

Таблица 23 План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Исполнитель	Руководителю	Еженедельно (понедельник)
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель	Руководителю	Ежемесячно (конец месяца)
3.	Документы и информация по проекту	Исполнитель	Руководителю	Не позже сроков графиков и к. точек
4.	О выполнении контрольной точки	Исполнитель	Руководителю	Не позже дня контрольного события по плану управления

#### 4.5.3. Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Информация по возможным рискам сведена в таблицу 24

Таблица 24 Реестр рисков

№	Риск	Вероятность наступления	Влияние риска	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Рост стоимости и блокировка каналов импортных	5	5	Высокий	Замещение импорта	Политические

	комплектующих					
2	Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	4	5	Высокий	Участие в научных конференциях и публикация научных статей	Политика внутреннего финансирования науки

#### 4.6. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности

##### 4.6.1. Оценка абсолютной эффективности исследования

В основе проектного подхода к инвестиционной деятельности предприятия лежит принцип денежных потоков. Особенностью является его прогнозный и долгосрочный характер, поэтому в применяемом подходе к анализу учитываются фактор времени и фактор риска. Для оценки общей экономической эффективности используются следующие основные показатели:

- чистая текущая стоимость (NPV);
- индекс доходности (PI);
- внутренняя ставка доходности (IRR);
- срок окупаемости (DPP).

*Чистая текущая стоимость* (NPV) – это показатель экономической эффективности инвестиционного проекта, который рассчитывается путём дисконтирования (приведения к текущей стоимости, т.е. на момент инвестирования) ожидаемых денежных потоков (как доходов, так и расходов).

Расчёт NPV осуществляется по следующей формуле:

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+i)^t} - I_0$$

где: ЧДП<sub>опt</sub> – чистые денежные поступления от операционной деятельности;

$I_0$  – разовые инвестиции, осуществляемые в нулевом году;

$t$  – номер шага расчета ( $t= 0, 1, 2 \dots n$ )

$n$  – горизонт расчета;

$i$  – ставка дисконтирования (желаемый уровень доходности инвестируемых средств).

Расчёт NPV позволяет судить о целесообразности инвестирования денежных средств. Если  $NPV > 0$ , то проект оказывается эффективным.

Расчет чистой текущей стоимости представлен в таблице 25. При расчете рентабельность проекта составляла **25 %**, норма амортизации 10 %.

Таблица 25 Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

Наименование показателей	Шаг расчета				
	0	1	2	3	4
Выручка от реализации, руб.	0,0	41821317,1	41821317,1	41821317,1	41821317,1
Итого приток, руб.	0,0	41821317,1	41821317,1	41821317,1	41821317,1
Инвестиционные издержки, руб.	33457053,6	0,0	0,0	0,0	0,0
Операционные затраты, руб. (35%от бюджета)	0,0	2550432,0	2550432,0	2550432,0	2550432,0
Налогооблагаемая прибыль(1-4)	0,0	39270885,0	39270885,0	39270885,0	39270885,0
Налоги 20 %, руб.(5*20%)	0,0	7854177,0	7854177,0	7854177,0	7854177,0
Чистая прибыль, руб.(5-б)	0,0	31416708,0	31416708,0	31416708,0	31416708,0
Чистый денежный поток (ЧДП), руб.(чистая прибыль+амортизация)	-33457053,6	31605667,1	31605667,1	31605667,1	31605667,1
Коэффициент дисконтирования при $i=20\%$ (КД)	1,0	0,833	0,694	0,579	0,482
Чистый дисконтированный денежный поток (ЧДД), руб.(9*10)	-33457053,6	26338055,9	21948379,9	18290316,6	15241930,5
<b><math>\Sigma</math>ЧДД</b>		81818682,9			

Итого NPV, руб.	48361629,3
-----------------	------------

*Коэффициент дисконтирования* рассчитан по формуле:

$$КД = \frac{1}{(1 + i)^t}$$

где:  $i$  – ставка дисконтирования, 20 %;

$t$  – шаг расчета.

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 48361629,3 рублей, что позволяет судить об его эффективности.

**Индекс доходности (PI)** – показатель эффективности инвестиции, представляющий собой отношение дисконтированных доходов к размеру инвестиционного капитала. Данный показатель позволяет определить инвестиционную эффективность вложений в данный проект. Индекс доходности рассчитывается по формуле:

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_t}{(1 + i)^t} \frac{1}{I_0} > 1$$

где: ЧДД - чистый денежный поток, руб.;

$I_0$  – начальный инвестиционный капитал, руб.

Таким образом PI для данного проекта составляет:

$$PI = \frac{81818682,9}{33457053,6} = 2.445$$

Так как  $PI > 1$ , то проект является эффективным.

**Внутренняя ставка доходности (IRR).** Значение ставки, при которой обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности» или IRR. Формальное определение «внутренней ставки доходности» заключается в том, что это та ставка дисконтирования, при которой суммы дисконтированных притоков денежных средств равны сумме дисконтированных оттоков или равен 0. По разности между IRR и ставкой дисконтирования  $i$  можно судить о запасе экономической прочности инвестиционного проекта. Чем ближе IRR к ставке дисконтирования  $i$ , тем больше риск от инвестирования в данный проект.

Между чистой текущей стоимостью (NPV) и ставкой дисконтирования (i) существует обратная зависимость. Эта зависимость представлена в таблице 26 и на рисунке 4.6.1.1.

Таблица 26 Зависимость NPV от ставки дисконтирования

№	Наименование показателя	0	1	2	3	4	NPV, руб.
1	Чистые денежные потоки, руб.	- 33457053,6	31605667,1	31605667,1	31605667,1	31605667,1	
2	Коэффициент дисконтирования						
	0,1	1	<b>0,909</b>	0,826	0,751	0,683	
	0,2	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	0,3	1	0,769	0,592	0,455	0,35	
	0,4	1	0,714	0,51	0,364	0,26	
	0,5	1	0,667	0,444	0,295	0,198	
	0,6	1	0,625	0,39	0,244	0,153	
	0,7	1	0,588	0,335	0,203	0,112	
	0,8	1	0,556	0,309	0,171	0,095	
	0,9	1	0,526	0,277	0,146	0,077	
	1	1	0,5	0,25	0,125	0,062	
3	Дисконтированный денежный поток, руб.						
	0,1	- 33457053,6	28729551,4	26106281,0	23735856,0	21586670,6	66701305,4
	0,2	- 33457053,6	26327520,7	21934333,0	18268075,6	15233931,5	48306807,1
	0,3	- 33457053,6	24304758,0	18710554,9	14380578,5	11061983,5	35000821,3
	0,4	- 33457053,6	22566446,3	16118890,2	11504462,8	8217473,4	24950219,1
	<b>0,5</b>	- 33457053,6	21080979,9	14032916,2	9323671,8	6257922,1	17238436,4
	<b>0,6</b>	- 33457053,6	19753541,9	12326210,2	7711782,8	4835667,1	11170148,3
	0,7	- 33457053,6	18584132,2	10587898,5	6415950,4	3539834,7	5670762,2
	0,8	- 33457053,6	17572750,9	9766151,1	5404569,1	3002538,4	2288955,8
	0,9	- 33457053,6	16624580,9	8754769,8	4614427,4	2433636,4	-1029639,2
	1	- 33457053,6	15802833,5	7901416,8	3950708,4	1959551,4	-3842543,6



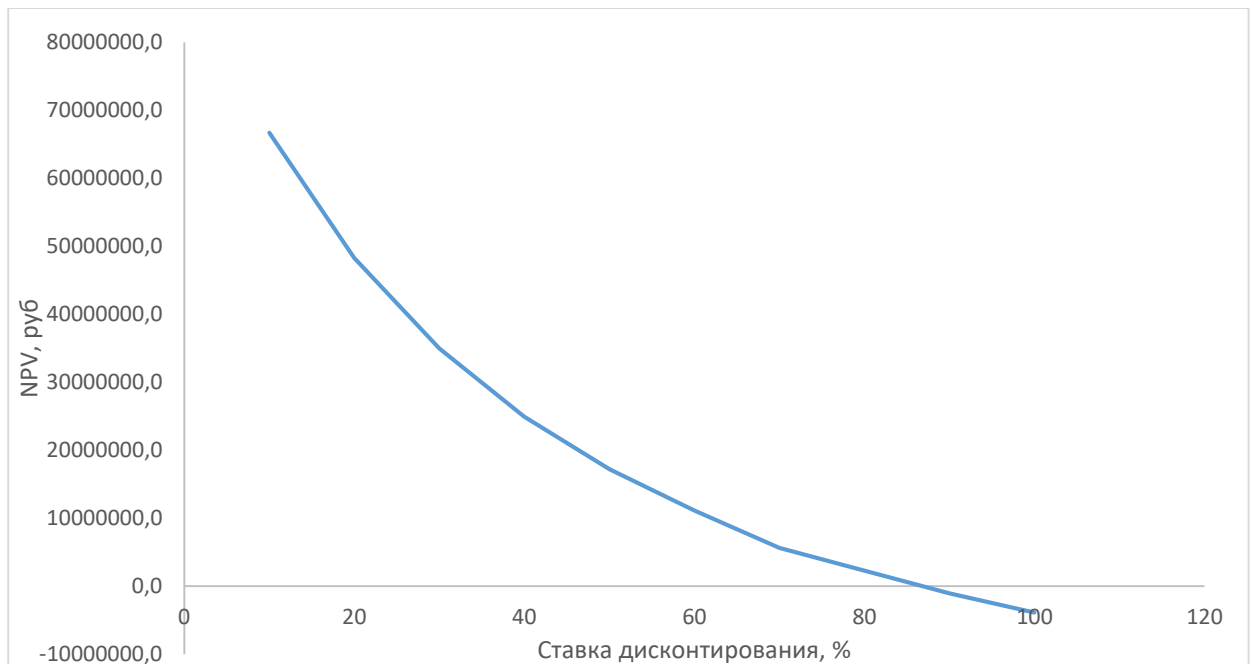


Рисунок 4.6.1.1. Зависимость NPV от ставки дисконтирования

Из таблицы и графика следует, что по мере роста ставки дисконтирования чистая текущая стоимость уменьшается, становясь отрицательной. Значение ставки, при которой NPV обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности» или «внутренней нормы прибыли». Из графика получаем, что IRR составляет 0,88.

$IRR > i$ , проект эффективен.

Запас экономической прочности проекта:  $88\% - 20\% = 68\%$

*Дисконтированный срок окупаемости.* Как отмечалось ранее, одним из недостатков показателя простого срока окупаемости является игнорирование в процессе его расчета разной ценности денег во времени.

Этот недостаток устраняется путем определения дисконтированного срока окупаемости. То есть это время, за которое денежные средства должны совершить оборот.

Наиболее приемлемым методом установления дисконтированного срока окупаемости является расчет кумулятивного (нарастающим итогом) денежного потока (таблица 27).

Таблица 27 Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Дисконтированный чистый денежный поток ( $i=0,20$ ), руб.	-33457053,6	26338055,9	21948379,9	18290316,6	15241930,5
2	То же нарастающим итогом, руб.	-33457053,6	-7118997,7	14829382,2	33119698,8	48361629,3
3	Дисконтированный срок окупаемости	<b><math>DPP=1+(7118997,7/21948379,9)=1,32</math></b>				

**Социальная эффективность научного проекта** учитывает социально-экономические последствия осуществления научного проекта для общества в целом или отдельных категорий населения или групп лиц, в том числе как непосредственные результаты проекта, так и «внешние» результаты в смежных секторах экономики: социальные, экологические и иные внеэкономические эффекты (таблица 28).

Таблица 28 Критерии социальной эффективности

ДО	ПОСЛЕ
Проблема окисления циркониевых сплавов Э110 при условиях аварии с потерей теплоносителя	Показано эффективное использование покрытий для предотвращения окисления, что непосредственно влияет на увеличение безопасности аварийных реакторов в случае аварии

#### 4.6.2. Оценка сравнительной эффективности исследования

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

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется по следующей формуле:

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

где:  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

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

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по следующей формуле:

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

где:  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности для  $i$ -го варианта исполнения разработки;

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

$b_i^a, b_i^p$  – бальная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в форме таблицы (таблице 29).

Таблица 29 Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1.Выход продукта	0,20	5	5	4
2. Удобство в эксплуатации	0,15	5	3	3
3. Надежность	0,15	4	4	4
4.Безопасность	0,15	4	3	4
5.Простота эксплуатации	0,15	5	4	5
6.Возможность автоматизации данных	0,20	5	4	5
Итого	1	28	23	25

$$I_m^p = 5 \cdot 0,20 + 5 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,20 = 4,7$$

$$I_1^A = 5 \cdot 0,20 + 3 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,20 = 3,9$$

$$I_2^A = 4 \cdot 0,20 + 3 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,20 = 4,2$$

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

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p}; I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a}$$

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

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

где:  $\mathcal{E}_{\text{ср}}$  – сравнительная эффективность проекта;

$I_{\text{финр}}^p$  – интегральный показатель разработки;

$I_{\text{финр}}^a$  – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Сравнительная эффективность разработки по сравнению с аналогами представлена в таблице 30.

Таблица 30 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,18	0,16	0,16
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,50	3,85	4,00
3	Интегральный показатель эффективности	23,12	22,83	23,03
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,02	1,01	1,0

Выводы: Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять, что разработанный вариант проведения проекта является наиболее эффективным при решении поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

В ходе выполнения раздела финансового менеджмента определена чистая текущая стоимость, (NPV), равная 48361629,3 руб.; индекс доходности  $PI=2.445$ , внутренняя ставка доходности  $IRR=88\%$ , срок окупаемости  $DPP=1,32$  года.

Таким образом мы имеем ресурсоэффективный проект с высоким запасом финансовой прочности и коротким сроком окупаемости.

## **Глава 5 Социальная ответственность**

### **Введение**

Данная работа представляет собой исследования спектров, полученных с помощью рентгеновского дифрактометра «SHIMADZU XRD-7000S» и их дальнейшим анализом. Данный анализ позволяет определить фазовый состав, полученный в результате высокотемпературного окисления. Полученная информация в дальнейшем может активно применяться в отраслях атомной энергетики, связанных с вопросами безопасности.

Основным инструментом работы являлся дифрактометр «SHIMADZU XRD-7000S», но также применялся письменный труд и так же активная работа с применением ЭВМ. Как следствие, в лаборатории, где расположены рабочие места за персональными компьютерами могут быть следующие вредные факторы: наличие – а) недопустимых микроклиматических условий; б) шума; в) недостаточной освещенности; г) электро-магнитных полей. Лаборатория располагается на территории города Томска, по адресу Проспект Ленина 43, кабинет 106.

### **5.1. Производственная безопасность**

#### **5.1.1. Отклонение показателей микроклимата**

Проанализируем микроклимат в помещении, где находится рабочее место. Микроклимат производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Эти факторы влияют на организм человека, определяя его самочувствие.

Оптимальные и допустимые значения параметров микроклимата приведены в таблицах 31 и 32.

Таблица 31 Оптимальные нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	19-23	40-60	0,1
Теплый	23-25		0,2

Таблица 32 Оптимальные нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С		Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
	Нижняя допустимая граница	Верхняя допустимая граница		
Холодный	15	24	20-80	< 0,5
Теплый	22	28	20-80	< 0,5

Температура в теплый период года 23-25°С, в холодный период года 19- 23°С, относительная влажность воздуха 40-60%, скорость движения воздуха 0,1 м/с.

Общая площадь рабочего помещения составляет 25 м<sup>2</sup>, объем составляет 75 м<sup>3</sup>. По СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 санитарные нормы составляют 6,5 м<sup>2</sup> и 20 м<sup>3</sup> объема на одного человека. Исходя из приведенных выше данных, можно сказать, что количество рабочих мест соответствует размерам помещения по санитарным нормам.

После анализа габаритных размеров рассмотрим микроклимат в этой комнате. В качестве параметров микроклимата рассмотрим температуру, влажность воздуха, скорость ветра.

В помещении осуществляется естественная вентиляция посредством наличия легко открываемого оконного проема (форточки), а также дверного проема. По зоне действия такая вентиляция является общеобменной. Основной недостаток - приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания. Согласно нормам СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 объем воздуха необходимый на одного человека в помещении без дополнительной вентиляции должен быть более 40 м<sup>3</sup>. В нашем случае объем воздуха на одного человека составляет 42 м<sup>3</sup>, из этого

следует, что дополнительная вентиляция не требуется. Параметры микроклимата поддерживаются в холодное время года за счет систем водяного отопления с нагревом воды до 100°С, а в теплое время года – за счет кондиционирования, с параметрами по документам. Нормируемые параметры микроклимата, ионного состава воздуха, содержания вредных веществ должны соответствовать требованиям.

Для обеспечения оптимальных и допустимых показателей микроклимата в холодный период года следует применять средства защиты рабочих мест от остекленных поверхностей оконных проемов, чтобы не было охлаждения, а также необходимо установить отопительную систему. В теплый период года необходимо предусмотреть защиту от попадания прямых солнечных лучей. К средствам коллективной защиты можно отнести установки кондиционирования воздуха, основная задача которых поддерживать параметры воздуха в установленных пределах, для обеспечения надежной работы и комфортных условий для работников.

### **5.1.2. Превышение уровня шума**

Источниками шума в лаборатории, в которой проводилось исследование, могут быть неисправные компьютера, а именно их системы охлаждения. Помимо этого, система вентиляции при ошибке в конструкции или повреждении так же может создавать шум. Лаборатория расположена среди учебных комнат, что означает, что в соседних комнатах отсутствует производственное оборудование и, как следствие, источники шума.

Повышенный шум на рабочем месте оказывает вредное влияние на организм работника в целом [38], вызывая неблагоприятные изменения в его органах и системах. Длительное воздействие такого шума способно привести к развитию у работника потери слуха, увеличению риска артериальной гипертензии, болезней сердечно-сосудистой, нервной системы и др. При этом специфическим клиническим проявлением вредного действия шума является стойкое нарушение слуха (тугоухость), рассматриваемое как профессиональное заболевание.

Одним из наиболее распространенных в производстве вредных факторов является шум. Он создается рабочим оборудованием, преобразователями напряжения,



рабочими лампами дневного света, а также проникает снаружи. Шум вызывает головную боль, усталость, бессонницу или сонливость, ослабляет внимание, память ухудшается, реакция уменьшается. Основным источником шума в комнате являются компьютерные охлаждающие вентиляторы и система вентиляции. Уровень шума варьируется от 35 до 42 дБА.

Для определения допустимого уровня шума на рабочих местах используется ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. «Шум. Общие требования безопасности.» [39], СН 2.2.4/2.1.8.562–96. «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки» [40]. При выполнении основных работ на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 82 дБА

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

Средства коллективной защиты:

1. устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
2. изоляция источников шума от окружающей среды (применение глушителей, экранов, звукопоглощающих строительных материалов);
3. применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

Средства индивидуальной защиты:

1. применение спецодежды и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

### **5.1.3. Повышенный уровень электромагнитных излучений**

Источником электромагнитных излучений в нашем случае являются дисплеи ПЭВМ. Монитор компьютера включает в себя излучения рентгеновской, ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также широкий диапазон электромагнитных волн других частот. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 [41] напряженность электромагнитного поля по электрической составляющей на расстоянии

50 см вокруг ВДТ не должна превышать 25В/м в диапазоне от 5Гц до 2кГц, 2,5В/м в диапазоне от 2 до 400кГц [42]. Плотность магнитного потока не должна превышать в диапазоне от 5 Гц до 2 кГц 250нТл, и 25нТл в диапазоне от 2 до 400кГц. Поверхностный электростатический потенциал не должен превышать 500В [42]. В ходе работы использовалась ПЭВМ типа Lenovo 330S со следующими характеристиками: напряженность электромагнитного поля 2,5В/м; поверхностный потенциал составляет 450 В.

При длительном постоянном воздействии электромагнитного поля (ЭМП) радиочастотного диапазона при работе на ПЭВМ у человеческого организма сердечно-сосудистые, респираторные и нервные расстройства, головные боли, усталость, ухудшение состояния здоровья, гипотония, изменения сердечной мышцы проводимости. Тепловой эффект ЭМП характеризуется увеличением температуры тела, локальным селективным нагревом тканей, органов, клеток за счет перехода ЭМП на теплую энергию. Предельно допустимые уровни облучения (по ГОСТ 54 30013-83):

- 1) до 10 мкВт/см<sup>2</sup>, время работы (8 часов);
- 2) от 10 до 100 мкВт/см<sup>2</sup>, время работы не более 2 часов;
- 3) от 100 до 1000 мкВт/см<sup>2</sup>, время работы не более 20 мин. при условии пользования защитными очками;
- 4) для населения в целом ППМ не должен превышать 1 мкВт/см<sup>2</sup>.

Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения осуществляется следующими способами:

1. СКЗ
  - 1.1 защита временем;
  - 1.2 защита расстоянием;
  - 1.3 снижение интенсивности излучения непосредственно в самом источнике излучения;
  - 1.4 экранирование источника с заземлением;

- 1.5 защита рабочего места от излучения;
2. СИЗ
  - 2.1 Очки и специальная одежда, выполненная из металлизированной ткани (кольчуга).

При этом следует отметить, что использование СИЗ возможно при кратковременных работах и является мерой аварийного характера. Ежедневная защита обслуживающего персонала должна обеспечиваться другими средствами.
  - 2.2 Вместо обычных стекол используют стекла, покрытые тонким слоем золота или диоксида олова ( $\text{SnO}_2$ ).

#### **5.1.4. Ионизирующее излучение**

Главная цель радиационной безопасности – охрана здоровья людей от вредного воздействия ионизирующего излучения путем соблюдения основных принципов и норм радиационной безопасности.

Главным документом по радиационной безопасности при организации работ с источниками ионизирующих излучений является «Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений».

К источникам ионизирующего излучения (ИИИ) относятся любые вещества или объекты, в том числе устройства, которые испускают или при определенных условиях способны испускать ионизирующее излучение. ИИИ классифицируются по происхождению как природные и искусственные (техногенные). Источником ионизирующего излучения в нашем случае является рентгеновский дифрактометр «SHIMADZU XRD-7000S».

Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить торможение функции кроветворных органов, нарушение нормальной свертываемости крови и увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение сопротивляемости организма инфекционным заболеваниям и др. В случае повреждения герметичной оболочки радионуклида необходимо принять защитные меры, которые должны предотвращать радиоактивное загрязнение воздуха, поверхности рабочих помещений,

кожи и одежды персонала.

Существуют допустимые уровни доз, которые может получить человек при работе с источниками ионизирующего излучения. Уровни разделяются в соответствии с категорией по нормам радиационной безопасности. Персонал (группа А) – лица, работающие с техногенными источниками, ионизирующим излучением, или находящиеся по условиям работы в сфере их воздействия (группа Б). Население – все лица, включая персонал вне работы. Пределы допустимых доз для персонала группы А и населения приведены в таблице 33. [48]

Таблица 33 Предельно допустимые дозы

Нормируемые величины	Предельно допустимые значения	
	Персонал (группа А)	Население
Эффективная доза	20 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 50 мЗв в год	1 мЗв в год в среднем за любые последовательные 5 лет, но не более 5 мЗв в год
Эквивалентная доза за год: В хрусталике В коже В кистях и стопах	150 мЗв 500 мЗв 500 мЗв	15 мЗв 50 мЗв 50 мЗв

Обеспечение радиационной безопасности при работе с источниками ионизирующего излучения достигается комплексом санитарно-гигиенических, инженерно-технических и организационных мероприятий, перечень которых, зависит от активности излучателя, вида излучения, технологии и способов применения источников. Вместе с тем в основу всех мероприятий защитного характера положено главное требование о том, чтобы дозы облучения как персонала, так и лиц других категорий не превышали допустимых величин.

Защита человека от опасного воздействия ионизирующего излучения осуществляется следующими способами:

1. СКЗ

1.1 устройства дистанционного управления;

1.2 снижение интенсивности излучения непосредственно в самом источнике

излучения;

1.3 экранирование источника;

## 2. СИЗ

2.1 Спецодежда: костюм, фартук, нарукавник брюки, перчатки (пленочные, резиновые, с полимерным покрытием). После каждого использования должны подвергаться предварительной дезактивации в санитарном шлюзе или в другом специально отведенном месте

2.2 Защитные маски, щитки, очки.

### 5.1.5. Поражение электрическим током

Строгое выполнение организационных и технических мероприятий при проведении работ с электроустановками, очень важно в целях предупреждения электротравматизма, кроме этого используют средства защиты, к которым относятся: электрическая изоляция токоведущих частей, защитное заземление и отключение, электрическое разделение сети.

Преднамеренное соединение с землей металлических нетоковедущих частей, которые могут оказываться под напряжением, называют защитным заземлением (ГОСТ 12.1.019 – 2017 [9]). Чтобы защитить человека от поражения электрическим током, защитное заземление должно удовлетворять ряду требований, изложенных в ПУЭ и ГОСТ 12.1.030 – 81 «ССВТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление» [10]. Эти требования зависят от напряжения электроустановок и мощности источника питания. К средствам защиты относятся: электрическая изоляция токоведущих частей, защитное заземление и отключение, электрическое разделение сети.

К электрозащитным средствам относятся:

СКЗ от поражения электротоком:

изолирующие штанги всех видов (оперативные, измерительные, для наложения заземления); указатели напряжения всех видов (высокого, низкого) и классов напряжений (с газоразрядной лампой, бесконтактные, импульсного типа, с лампой накаливания и др.); бесконтактные сигнализаторы наличия напряжения; защитные ограждения (щиты, ширмы, изолирующие накладки, колпаки); изолированный

инструмент;

СИЗ от поражения электротоком: изолирующие и электроизмерительные клещи; переносные заземления; диэлектрические галоши, изолирующие боты и перчатки, каски защитные диэлектрические, изолирующие подставки, ковры.

Лаборатория относится к помещению без повышенной опасности поражения электрическим током (в которой отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность), поскольку – это помещение сухое, хорошо отапливаемое, с токонепроводящими полами, с температурой 18-20°, с влажностью 40-50%. Заземление металлических нетоковедущих частей обеспечивается присоединением вилки прибора к специальной розетке с заземляющим контактом. Имеется устройство защитного отключения. Защита от прямого прикосновения не требуется, поскольку отсутствуют электроустановки, а электрооборудование находится в зоне системы уравнивания потенциалов, и наибольшее рабочее напряжение не превышает 25 В переменного или 60 В постоянного тока.

Безопасные номиналы характеристик тока: Сила тока  $I = 0,1$  А, Напряжение  $U = 36$  В, Сопротивление заземления  $R_{\text{зазем}} = 4$  Ом.

Каждому необходимо знать меры медицинской помощи при поражении электрическим током. В любом рабочем помещении необходимо иметь медицинскую аптечку для оказания первой медицинской помощи.

Поражение электрическим током чаще всего наступает при небрежном обращении с приборами, при неисправности электроустановок или при их повреждении.

Для освобождения пострадавшего от токоведущих частей необходимо использовать не проводящие материалы. Если после освобождения пострадавшего из-под напряжения он не дышит, или дыхание слабое, необходимо вызвать бригаду скорой медицинской помощи и оказать пострадавшему доврачебную медицинскую помощь.

### **5.1.6. Освещенность**

Согласно СНиП 23-05-95 [44] в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 300

Лк.

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажает размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

Для защиты от слепящей яркости видимого излучения (факел плазмы в камере с катализатором) применяют защитные очки, щитки, шлемы. Очки на должны ограничивать поле зрения, должны быть легкими, не раздражать кожу, хорошо прилегать к лицу и не покрываться влагой.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения  $A = 5,3$  м, ширина  $B = 4,7$  м, высота  $H = 3,5$  м. Высота рабочей поверхности над полом  $h_p = 1$  м. Согласно СНиП 23-05-95 необходимо создать освещенность не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

$$\text{Площадь помещения: } S = A \cdot B = 5,3 \cdot 4,7 = 24,91 \text{ м}^2$$

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор  $\rho_c = 50\%$ , свежепобеленного потолка  $\rho_{\text{п}} = 70\%$ . Коэффициент запаса, соответствующий помещению с малым выделением пыли равен  $K_3 = 1,5$ . Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп  $Z = 1,1$ .

Выбираем лампу дневного света ЛД-40, световой поток которой равен  $\Phi_{\text{ЛБ}} = 2600$  Лм. Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОДОР-2-40. Этот светильник имеет две лампы ЛБ мощностью 40 Вт каждая.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина  $\lambda$ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой ОДОР лежит в диапазоне 1,1-1,3. Возьмем минимальное значение  $\lambda = 1,1$  и расстояние

светильников от перекрытия (свес)  $h_c = 0,5$  м.

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОДОР:  $H = 3,5$  м. Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = H - h_p - h_c = 3,5 - 1,0 - 0,5 = 2,0 \text{ м}$$

Из формулы

находим число ламп: 
$$\Phi_{\text{ЛБ}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \eta}$$

$\eta$  определяем через индекс помещения по формуле: 
$$N = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_{\text{ЛБ}} \eta}$$

$$i = \frac{A \cdot B}{h(A + B)} = \frac{5,3 \cdot 4,7}{2,0 \cdot (5,3 + 4,7)} = 1,25.$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при  $\rho_{\text{П}} = 70\%$ ,  $\rho_{\text{С}} = 50\%$  и индексе помещения  $i = 1,25$  равен  $\eta = 0,57$ . Тогда

$$N = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_{\text{ЛБ}} \eta} = \frac{300 \cdot 5,3 \cdot 4,7 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{2600 \cdot 0,57} = 8,32 \approx 8 \text{ ламп.}$$

При этом получается 4 светильника.

Из условий равномерности освещения определяем расстояния  $L_1$  и  $L_1/3$  и  $L_2$  и  $L_2/3$  по следующим уравнениям:

$$4700 = L_1 + \frac{2}{3}L_1 + 2 \cdot 265; \Rightarrow L_1 = 2502 \text{ мм}; \quad L_1/3 = 834 \text{ мм};$$
$$5300 = L_2 + \frac{2}{3}L_2 + 2 \cdot 1227; \Rightarrow L_2 = 1708 \text{ мм}; \quad L_2/3 = 569 \text{ мм};$$

На рисунке 1.1 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Потребный световой поток люминесцентной лампы определяется по формуле:



$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N\eta} = \frac{300 \cdot 5,3 \cdot 4,7 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,57} = 2704,05 \text{ лм.}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛБ}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{ЛБ}}} \cdot 100\% \leq 20\%,$$
$$\frac{\Phi_{\text{ЛБ}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{ЛБ}}} \cdot 100\% = \frac{2600 - 2704,05}{2600} \cdot 100\% = -3,71\%.$$

Таким образом необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

Теперь рассчитаем мощность осветительной установки:

$$P = 8 \cdot 40 = 320 \text{ Вт.}$$

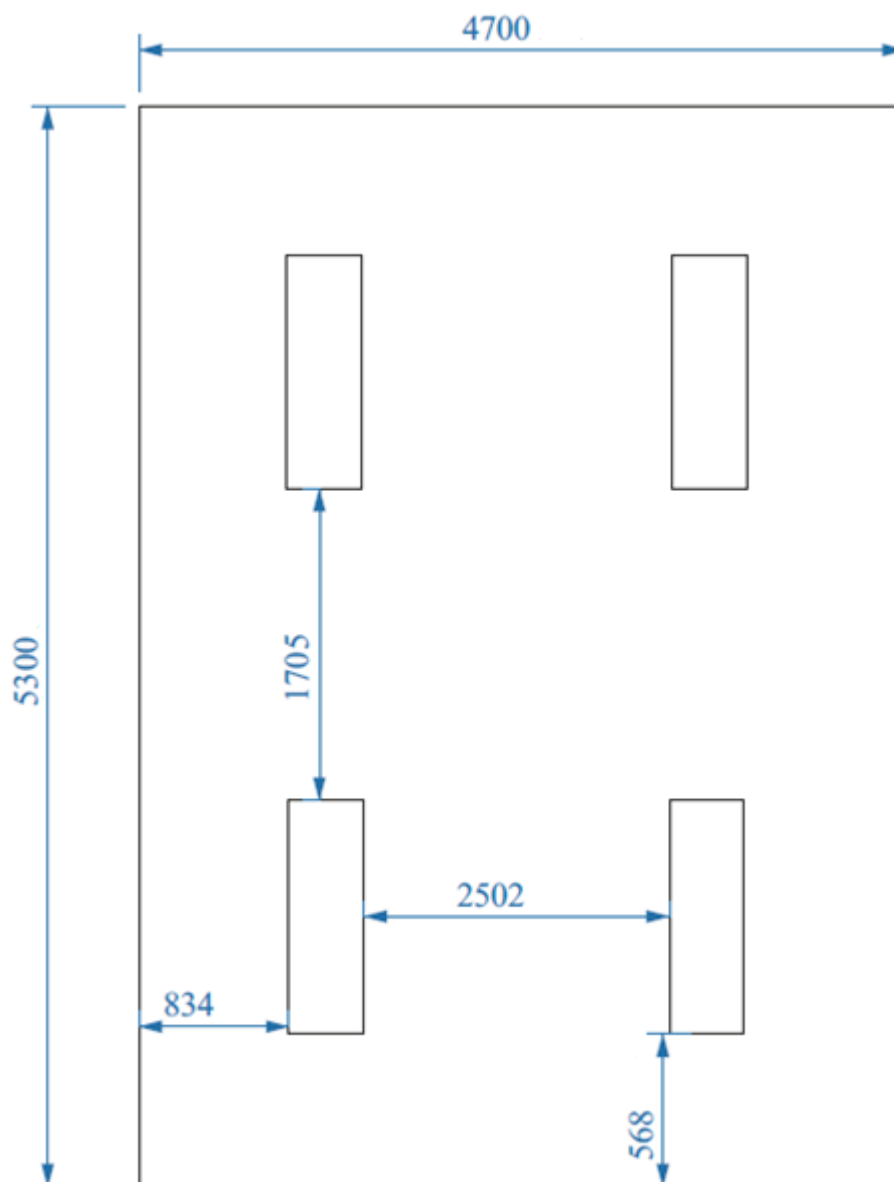


Рисунок 5.1.6.1. План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

### 5.1.7. Пожарная опасность

Источниками пожаровзрывоопасности в лаборатории могут быть любые электроприборы. При работе с электроприборами не исключено оплавление изоляционных проводов, их оголение, что влечет за собой короткое замыкание, перегрузку электронных схем, которые, перегреваясь, сгорают с разбрызгиванием искр.

По пожарной опасности помещения подразделяют на категории А, Б, В, Г, Д. Данная лаборатория согласно НПБ 105-03 относится к категории В, поскольку в помещении есть деревянные столы.

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 21-01-97 (выполнено из кирпича, которое относится к трудно сгораемым материалам). Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам электрического характера. Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п. Не реже одного раза в квартал необходимо производить очистку от пыли агрегатов и узлов, кабельных каналов и межпольного пространства.

Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия: использование только исправного оборудования; проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности; отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ; курение в строго отведенном месте; содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Пожарная безопасность обеспечивается наличием огнетушителей:

Огнетушитель углекислотный (ОУ-2). ОУ-2 предназначен для тушения загораний веществ, горение которых не может происходить без доступа воздуха, загораний электроустановок, находящихся под напряжением не более 10 000 В, жидких и газообразных веществ (класс В,С,Е), загораний в архивах, музеях, картинных галереях. Огнетушитель химический водно-пенный (ОХВП-10). ОХВП-10 предназначен для тушения начальных загораний твердых веществ и легковоспламеняющихся жидкостей, за исключением щелочных металлов и веществ, горение которых происходит без доступа воздуха. Запрещается использовать огнетушитель ОХВП-10 для тушения загоревшихся электроустановок, находящихся под напряжением. Огнетушитель порошковый ОП-5 используется при тушении пожаров класса АВСЕ -под этими классами подразумеваются горючие и легковоспламеняющиеся жидкости, твердые горючие вещества и газы, электроустановок, не превышающих напряжение 1000 Вольт.

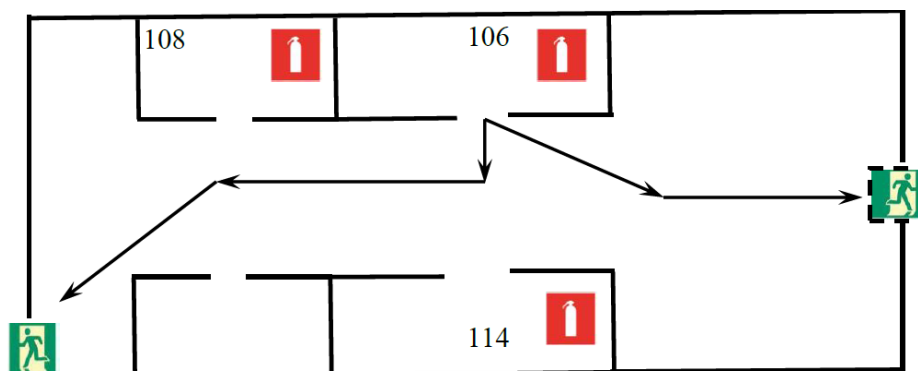


Рисунок 5.1.7.1. План эвакуации при пожаре и других ЧС из помещений учебного корпуса №3, аудитория 106

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации (рисунок 1.2), порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к выходу.

## 5.2. Экологическая безопасность

### 5.2.1. Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду

В компьютерах огромное количество компонентов, которые содержат токсичные вещества и представляют угрозу, как для человека, так и для окружающей среды.

К таким веществам относятся:

- свинец (накапливается в организме, поражая почки, нервную систему);
- ртуть (поражает мозг и нервную систему);
- никель и цинк (могут вызывать дерматит);
- щелочи (прожигают слизистые оболочки и кожу);

Поэтому компьютер требует специальных комплексных методов утилизации. В этот комплекс мероприятий входят:

- отделение металлических частей от неметаллических;
- металлические части переплавляются для последующего производства;
- неметаллические части компьютера подвергаются специальной переработке;

Исходя из сказанного выше перед планированием покупки компьютера

необходимо

- Побеспокоится заранее о том, каким образом будет утилизирована имеющаяся техника, перед покупкой новой;
- Узнать насколько новая техника соответствует современным эко-стандарта и примут ее на утилизацию после окончания срока службы;

Таким образом утилизацию компьютера можно провести следующим образом:

- отделить металлические детали от неметаллов;
- разделить углеродистые металлы от цветмета, упаковать в отдельную упаковку для уменьшения объема;
- пластмассовые изделия (крупногабаритные) измельчить для уменьшения объема;
- кофир-порошок упаковать в отдельную упаковку, точно также, как металлы и все проклассифицированные и измельченные компоненты оргтехники, и после накопления на складе транспортных количеств отправить предприятиям и фирмам, специализирующимся по переработке отдельных видов материалов.

### **5.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

#### **5.3.1. Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований**

Лаборатория расположена в городе Томск с континентальноциклоническим климатом и природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют.

Возможными ЧС на объекте в данном случае, могут быть сильные морозы и несанкционированное проникновение на рабочее место.

Для Сибири в зимнее время года характерны морозы и метели. В результате порывов ветра могут быть обрывы линий электропитания, из-за чего возможны перебои в электроснабжении; перегрузки, которые могут стать причиной пожара. Для предотвращения подобных ситуаций необходима организация системы аварийного электропитания, по возможности проведение линии электроснабжения

под землей. Низкие температуры могут привести к авариям систем теплоснабжения.

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

В случае заморозки труб должны быть предусмотрены запасные газовые обогреватели с катализатором. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась. Необходимо иметь суточный запас воды на складе из расчета 30 литров на человека, чтобы избежать обезвоживания персонала и обеспечить нужды. В случае перебоев в расписании движения общественного транспорта должен быть предоставлен транспорт служебный.

Возможно несанкционированное проникновение на рабочее место. Угрозы могут быть как ложными, так и действительными, поэтому необходимы меры предосторожности по этому поводу. В качестве мер безопасности приняты следующие действия – установка системы видеонаблюдения и круглосуточной охраны, сохранение конфиденциальной информации о охранной системе. Для защиты от несанкционированного проникновения также должна быть введена пропускная система. Необходимо так же проводить информирование должностных лиц и тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

Помещение лаборатории закрывается на замок, ведется охрана вахтовым методом. В помещении установлена сигнализация.

## **Заключение**

В результате проделанной работы установлено, что использование многослойных покрытий увеличило коррозионную стойкость циркониевых сплавов Э110 в условиях, эмитирующих аварию с потерей теплоносителя. Использование многослойных покрытий на основе CrN/Cr позволяет замедлять процесс взаимной диффузии хрома и циркония.

В результате работы были получены следующие выводы:

1. Выявлено, что при 40 минутах окисления в образце с однослойным покрытием  $\alpha$ -Cr полностью трансформируется в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$
2. Продемонстрировано, что в образцах с многослойным покрытием в результате окисления фазовый состав представлен:  $\text{Zr}_3\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  в моноклинной и тетрагональной модификациях,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$
3. Продемонстрировано, что многослойные покрытия CrN/Cr-250 при высокотемпературном окислении в течение 40 минут имеют наименьший коррозионный привес равный  $7,5 \text{ мг/см}^2$  и содержат фазу  $\alpha$ -Cr в количестве 53 масс.%
4. Установлено, что многослойные покрытия эффективнее предотвращают взаимную диффузию атомов хрома и циркония за счет образования слоя  $\text{ZrN}$  на границе покрытие-подложка
5. Установлено, что время фазообразования  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  для различных образцов составило: 6 мин – CrN/Cr-50; 12 мин – CrN/Cr-250; 10 мин – CrN/Cr-500
6. Установлено, что формирование фазы  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  в однослойных покрытиях наблюдается при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , а при многослойных покрытиях CrN/Cr-250 температура образования фазы  $\text{Cr}_2\text{N}$  на увеличивается на  $150^\circ\text{C}$

## Приложение А

Таблица 1 Фазовый состав образцов с однослойным покрытием хрома

Фаза	Максимальная интенсивность, отн.ед.	Корундовые Числа	Массовая доля. Масс. %
<b>Образец до окисления</b>			
Cr	26726,00	4,41	0,951774704
Zr	3866,00	12,59	0,048225296
<b>Cr_Np_10 min</b>			
Cr	33829,00	4,41	0,680707234
Zr <sub>3</sub> O	8218,00	12,81	0,056928115
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3062,00	2,39	0,113688642
ZrO <sub>2</sub> _моно	3746,00	2,60	0,127851027
ZrN	1976,00	8,42	0,020824982
<b>Cr_67_20min</b>			
Cr	13496	4,41	0,712003306
Zr <sub>3</sub> O	4436,00	12,81	0,080567138
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1057,00	2,39	0,102894608
ZrO <sub>2</sub> _моно	881,00	2,60	0,078834822
ZrN	929,00	8,41	0,025700126
<b>Cr_67_30min</b>			
Cr	8339,00	4,41	0,27912479
ZrO <sub>2</sub> _моно	3717	2,60	0,211029047
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4990,00	2,39	0,308195058
ZrO <sub>2</sub> _tet_137	630,00	10,10	0,00920751
ZrN	3507,00	8,42	0,061481818
Cr <sub>2</sub> N	3327,00	3,75	0,130961777
<b>Cr_67_40min</b>			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3574,00	2,39	0,362001043
ZrN	1652	8,42	0,047495354
Cr <sub>2</sub> N	3051,00	3,75	0,196953687
ZrO <sub>2</sub> _mon14	2843,00	2,60	0,264701673
ZrO <sub>2</sub> _tet_137	1147,00	10,10	0,027491296



CrN	1993,00	4,76	0,101356947
-----	---------	------	-------------

Таблица 2 Фазовый состав образцов с покрытием CrN/Cr-250

Фаза	Максимальная интенсивность, отн.ед.	Корундовые Числа	Массовая доля. Масс. %
<b>Образец до окисления</b>			
Cr	17756	4,41	0,94312364
Zr	3057	12,59	0,05687636
<b>Cr_Np_10 min</b>			
Zr <sub>3</sub> O	14026	12,81	0,181470839
Cr	13182	4,41	0,495410105
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2679	2,39	0,185779143
ZrN	880	8,42	0,017321788
ZrO <sub>2</sub> _моно	840	2,60	0,053546129
Cr <sub>2</sub> N	1504	3,75	0,066471995
<b>Cr_np_20min</b>			
Cr	12098	4,41	0,609534998
ZrN	1190	8,42	0,031402088
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1819	2,39	0,169105781
Zr <sub>3</sub> O	6818	12,81	0,11825827
ZrO <sub>2</sub> _моно	839	2,60	0,071698863
<b>Cr_Np_30 min</b>			
Cr	20542	4,41	0,604202207
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3186	2,39	0,172912362
ZrO <sub>2</sub> _моно	2960	2,60	0,147671449
ZrN	1125	8,42	0,0173308
Zr <sub>3</sub> O	4684	12,81	0,047429214
ZrO <sub>2</sub> _тетр.	814	10,10	0,010453969
<b>Cr_Np_40min</b>			
Cr	8856	4,41	0,527914024
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2450	2,39	0,269483615
ZrO <sub>2</sub> _моно	1169	2,60	0,118196698

<b>ZrN</b>	653	8,42	0,020387561
<b>Zr<sub>3</sub>O</b>	2720	12,81	0,055819245
<b>ZrO<sub>2</sub>_тер</b>	315	10,10	0,008198858

**Приложение Б**  
(обозначение приложения)  
**Раздел на иностранном языке**

Раздел 2 и 3  
Материалы и методы  
Результаты исследования

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ01	Пирожков Алексей Владимирович		

Консультант школы отделения (НОЦ) \_\_\_\_\_ (аббревиатура школы, отделения (НОЦ)) \_\_\_\_\_ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Лаптев Роман Сергеевич	К.Т.Н.		

Консультант – лингвист отделения ОИЯ школы ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Ляхотюк Любовь Андреевна	-		

## Chapter 2 Materials and research methods

### 2.1. Sample preparation

The E110 alloy with sample sizes of  $15 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$  and polished Si (110) were used as substrates. To hold the samples during their oxidation, special holes with a diameter of 2 mm were drilled. The substrates were successively ground and polished with various sandpapers of various grits (P600 - P2500). Subsequently, the samples were washed with distilled water and 98% alcohol, followed by drying in air. Immediately before coating deposition, the substrates were etched with  $\text{Ar}^+$  ions at the following parameters: voltage 2.5 kV, ion current 45 mA, Ar pressure 0.15 Pa, respectively.

### 2.2. Coating

Coatings on E110 alloy samples were carried out using an ion-plasma setup developed at Tomsk Polytechnic University and shown in Figure 2.2.1. The setup is equipped with an ion source and a set of magnetron sputtering systems, as well as a planetary-type substrate holder.



Fig 2.2.1. Ion Plasma Coating Machine

In the course of the study, four series of coatings were prepared, the parameters and application conditions of which are given in Table 2.

Table 2 Coating parameters

	Multilayer		Outer layer Cr	t, min	$U_b, V$	$j_{sub}, mA/cm^2$	$T_{sub}, K$
	N	h, nm	$h_{Cr}, \mu m$				
Cr	–	–	5	70	-50	67	582
CrN/Cr-50	40	50	3	100		72	576
CrN/Cr-250	8	250	3			72	578
CrN/Cr-500	4	500	3			73	583

N is the number of multilayers, h is the thickness, t is the coating deposition time,  $U_b$  is the bias voltage,  $j_{sub}$  is the average ion current density on the substrate, and  $T_{sub}$  is the substrate temperature

The total thickness of the coatings on each of the samples was  $2.45 \pm 0.15 \mu m$ . The single layer coating had a thickness of  $5 \mu m$  having a Cr metal structure. The multilayer coating consisted of alternating layers of CrN and Cr, where the CrN layer was deposited first.  $3 \mu m$  thick Cr was additionally deposited on each of the samples as an outer layer.

To carry out experiments using X-ray radiation, it was necessary to reduce the thickness of the outer Cr layer without changing the thickness of the multilayer part of the samples. The coating thickness for these experiments was  $0.5 \mu m$ . Coating parameters differ only in coating deposition time, which is 50 minutes for multi-layer and 35 minutes for single-layer coatings.

The total working pressure during coating was 0.3 Pa. An Optris CTlaser 3MH1CF4 infrared pyrometer (Berlin, Germany) was used to measure the substrate temperature during coating. E110 samples were fixed in a stainless steel holder.

### 2.3. Oxidation testing

High-temperature oxidation of the samples was carried out in an atmospheric furnace (ATS 3210, Applied Test Systems Inc., Butler, USA). All tests started at 500°C followed by an increase in temperature to 1100°C with heating rate ~ 20-25°C / min. Next, the samples were subjected to isothermal oxidation at 1100°C for 10, 20, 30 and 40 min. After oxidation, the oven was opened and the samples naturally cooled to room temperature.

The results of the weight gain of the samples after the oxidation process were obtained using an analytical balance CP124 S (Sartorius, Goettingen, Germany) with a measurement accuracy of 10<sup>-4</sup> grams. The calculation of the weight gain was calculated for the covered area, for which the expression [33] was used:

$$W_{Cr} = \frac{\Delta m_{Cr}}{S_{Cr}} \quad (1)$$

Where  $S_{Cr}$  is the area of the sample coated in cm<sup>2</sup>,  $\Delta m_{Cr}$  is the weight gain of the coated part of the sample in mg.

### 2.4. Analysis of the structural-phase state

The thickness and microstructure of the deposited coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) using a Quanta 200 3D (FEI, Hillsboro, OR, USA).

Cross-sections of the samples after oxidation were analyzed by optical microscopy (OM) using AXIOVERT 200MAT (Zeiss, Jena, Germany).

The phase composition of the samples was studied using X-ray diffraction methods. An XRD-7000S X-ray diffractometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) in the Bragg-Brentano configuration shown in Figures 2.4.1 was used to perform X-ray diffraction analysis. and 2.4.2., using CuK<sub>α</sub> radiation with a long wavelength  $\lambda=0.154$  nm at X-ray tube parameters of 40 kV and 30 mA.

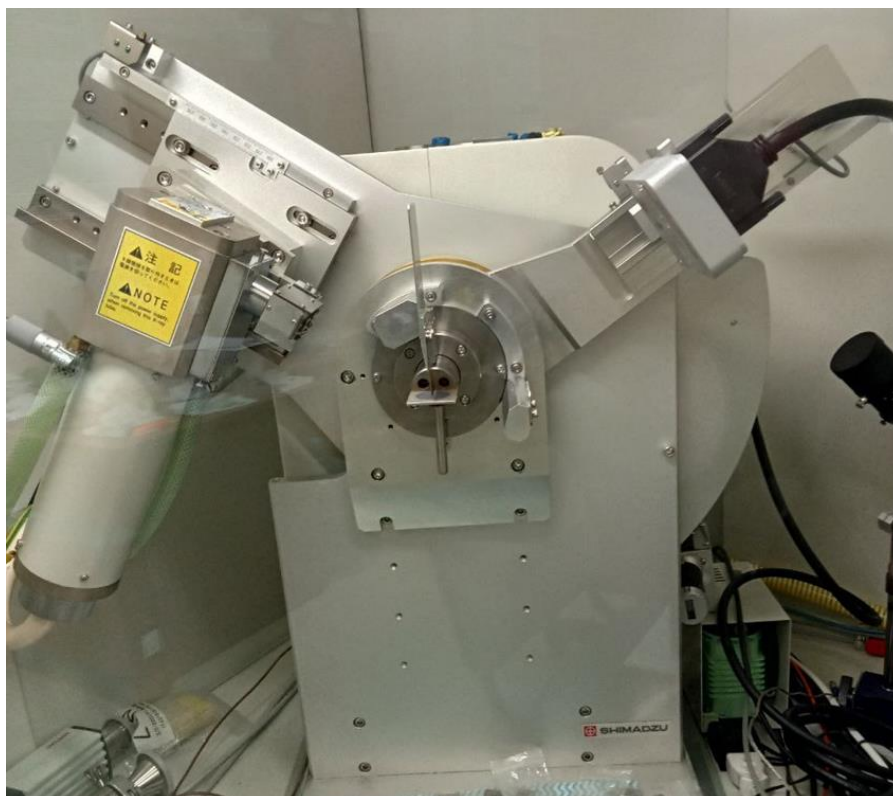


Fig. 2.4.1. Appearance of the diffractometer "SHIMADZU XRD-7000S"

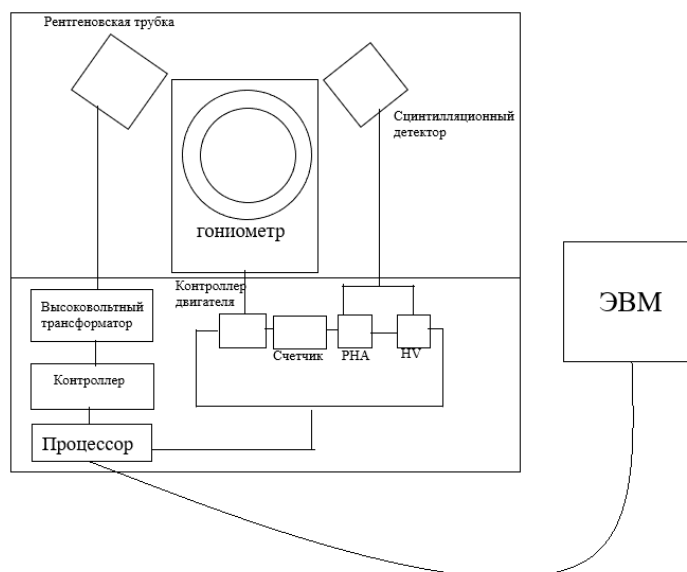


Fig. 2.4.2. Block diagram of the device of the diffractometer "SHIMADZU XRD-7000S"

When obtaining diffraction patterns, the following experimental parameters were used: scanning step -  $0.0143^\circ$ ; sample scanning speed -  $10^\circ/\text{min}$ ; the range of angles along  $2\theta$  is  $10-70^\circ$ , the accumulation at the point is 21.49 seconds. The reflected X-ray radiation was recorded using a wide-angle 1280-channel OneSight detector.

Diffraction patterns were interpreted and phases were identified using the PDF-4+ program (ICDD, Newtown Township, PA, USA). The mass fractions of crystalline phases were calculated from the reference intensity ratio according to the formula [24]:

$$W_{Cr} = \frac{I_k^{max}/RIR_k}{\sum_i I_i^{max}/RIR_i} \quad (2)$$

where  $W_{Cr}$  is the mass fraction of the analyzed phase;  $I_k^{max}$  - the maximum value of the intensity of the analyzed phase;  $RIR_k^{max}$  - reference ratio of intensities of the analyzed phases.

In situ X-ray diffraction analysis was carried out on a synchrotron radiation source VEPP-3 (electron storage) at the Precision Diffractometry II Station of the Siberian Center for Synchrotron and Terahertz Radiation of the Institute of Nuclear Physics named after Budker of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. Phase transitions were studied using a high-temperature chamber HTK 2000N (Anton Paar, Graz, Austria) in vacuum, shown in Figure 2.4.3. The experimental parameters were as follows: wavelength, 1.0102 Å; temperature range - 25-1400°C; heating rate - 50°C/min; range of angles along  $2\theta$  - 15-45°; residual pressure is  $10^{-3}$  Pa, exposure time is 1 frame per minute.

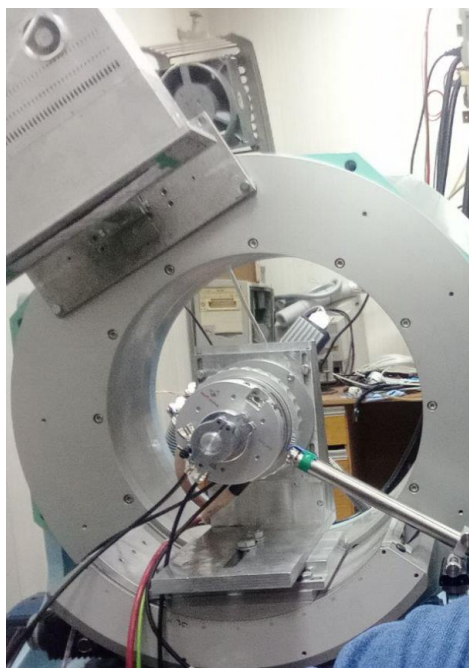


Fig 2.4.3. Station "Precision diffractometry II" from the installed high-temperature chamber HTK 2000N



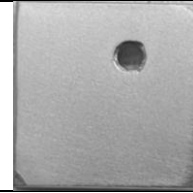




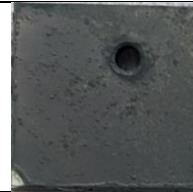














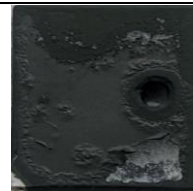
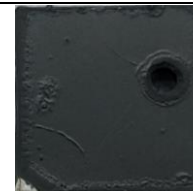
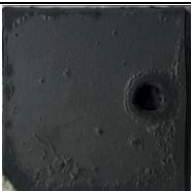


## Chapter 3 Research Results

### 3.1. Photos of samples before and after oxidation

At the initial stage of the analysis of the samples, a visual assessment of the effect of the high-temperature oxidation process on the structure of single-layer and multilayer CrN/Cr coatings was carried out, the visual change in which at different oxidation times is presented in Table 3.

Table 3 Samples before and after oxidation

Uncoated E110 Alloy	Coated E110 Alloy			
	Cr	CrN/Cr-50	CrN/Cr-250	CrN/Cr-500
<b>Before Oxidation</b>				
				
<b>After 10 min Oxidation</b>				
				
<b>After 20 min Oxidation</b>				
				
<b>After 30 min Oxidation</b>				
				
<b>After 40 min Oxidation</b>				
				

Macrostructural changes in the samples during the oxidation process are manifested through: color change; delamination and swelling of the film; cracking of the coating.

The change in the color of the coating is most pronounced for the uncoated E110 alloy. The presence of a white surface indicates the formation of  $ZrO_2$ . With an increase in the oxidation time, the process of film delamination becomes more noticeable. Coated specimens are dark green or blue-grey, indicating the presence of oxidized chromium  $Cr_2O_3$ . There is an area in the lower left corner that has not been coated. This area is created due to the fixation of the samples in the holder during coating. The sample coated with CrN/Cr-50 shows swelling of the coating already after 10 minutes of oxidation in air. The white area formed in the upper right corner after 40 minutes of oxidation indicates cracking of the coating. The remaining samples with applied coatings also have areas of swelling, however, their adhesion to the alloy is not destroyed during all periods of oxidation.

### **3.2. Scanning electron microscopy of initial coatings**

The SEM method was used to evaluate the thickness and uniformity of the coating obtained as a result of deposition. The microstructure of the cross section of Si samples coated with Cr and CrN/Cr, obtained using scanning electron microscopy, is shown in Figure 3.2.1.

The single-layer Cr coating (Fig. 3.2.1. (a)) had a dense and uniform microstructure, and the coating thickness was 2.5  $\mu\text{m}$ . The structure of multilayer coatings shown in Figure 3.2.1. (b, c, d) represents an outer Cr layer with a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$  and alternating CrN/Cr layers with a total thickness of  $\sim 2$   $\mu\text{m}$ . The CrN/Cr-50, CrN/Cr-250, and CrN/Cr-500 coatings consisted of 40, 8, and 4 Cr and CrN multilayers with individual layer thicknesses of  $\sim 50$ , 250, and 500 nm, respectively.

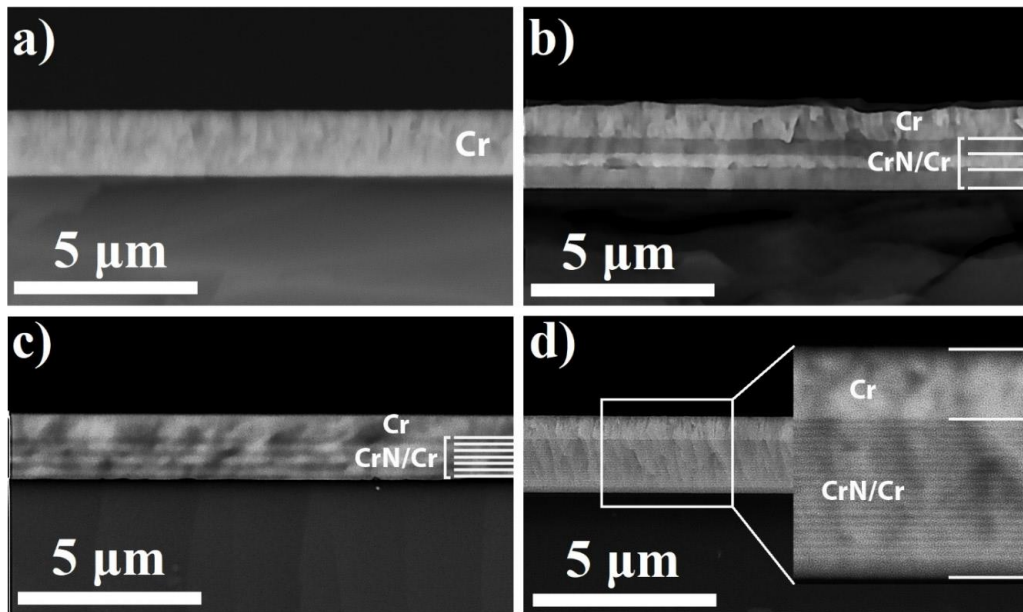


Fig 3.2.1. SEM images of the microstructure of the cross section of the deposited coatings on silicon substrates a - single-layer Cr coating, b - CrN/Cr-500, c - CrN/Cr-250; d – CrN/Cr-50

### 3.3. Optical microscopy after oxidation

To study the microstructure of the cross section of the samples and their surface oxidation, images were obtained after 20 and 40 minutes of oxidation. In figures 3.3.1-3.3.4. images of the microstructure of the samples after 40 minutes of oxidation in air obtained by optical microscopy are presented.

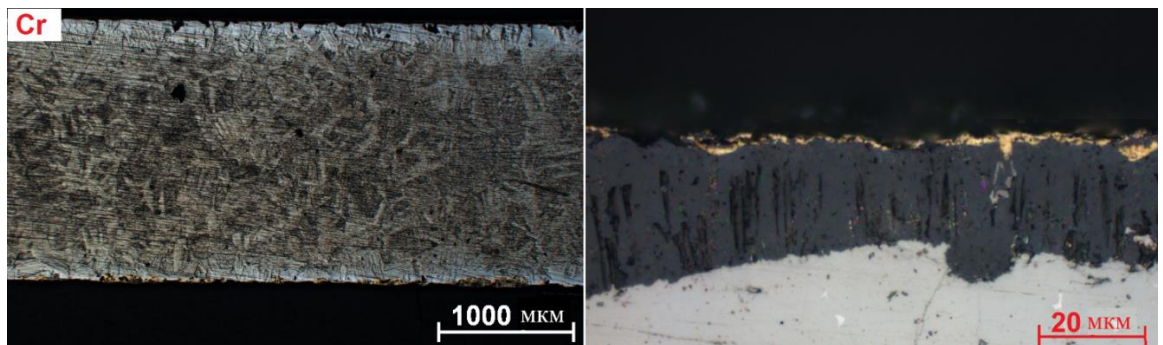


Fig 3.3.1. Optical images of a single-layer Cr-coated sample after 40 minutes of oxidation

The microstructure of a sample with a single-layer Cr coating is shown in Figure 3.3.1. It is characterized by the greatest depth of  $ZrO_2$  and  $ZrN$  intrusion into the alloy, as well as the highest content of these phases. The uneven layer stabilized by oxygen and nitrogen and represented by  $\alpha-Zr(O) / \alpha-Zr(N)$  phases has a thickness of  $\sim 150-350 \mu m$ . The enlarged image shows a  $\sim 35-45 \mu m$  thick  $ZrO_2+ZrN$  layer under the  $Cr_2O_3$  oxide layer.

For samples with multi-layer coating, there are more uniform layers on their surface with fewer cracks. The thickness of the  $ZrO_2+ZrN$  layer varies from 2 to 10  $\mu m$  depending on the type of coating.

However, the sample with CrN/Cr-50 multilayer coating (Figure 3.3.2) has an inhomogeneous region with an oxide layer whose thickness reaches 100  $\mu m$ . These areas are marked with red arrows in Fig 3.3.2. For the remaining regions, the thickness of the  $ZrO_2+ZrN$  layer does not exceed 10  $\mu m$ .

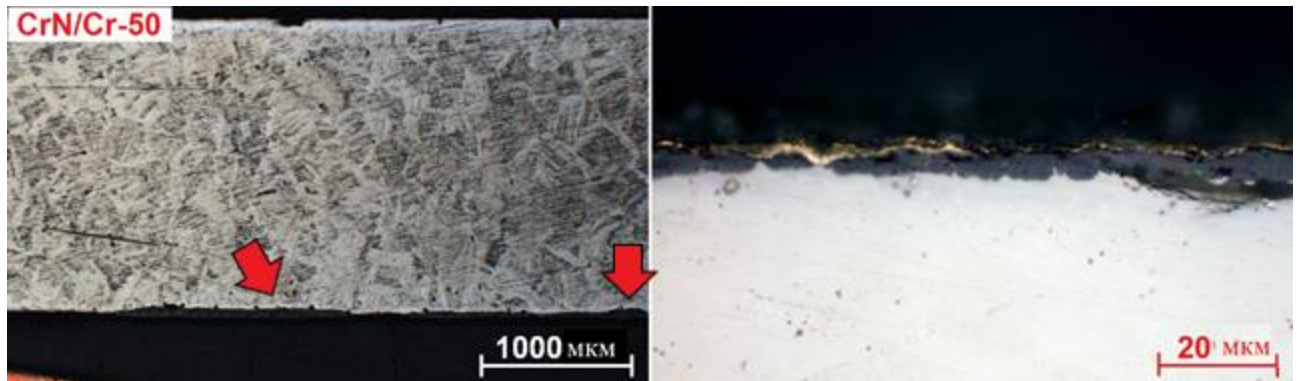


Fig 3.3.2. Optical images of a CrN/Cr-50 multilayer coated sample after 40 minutes of oxidation

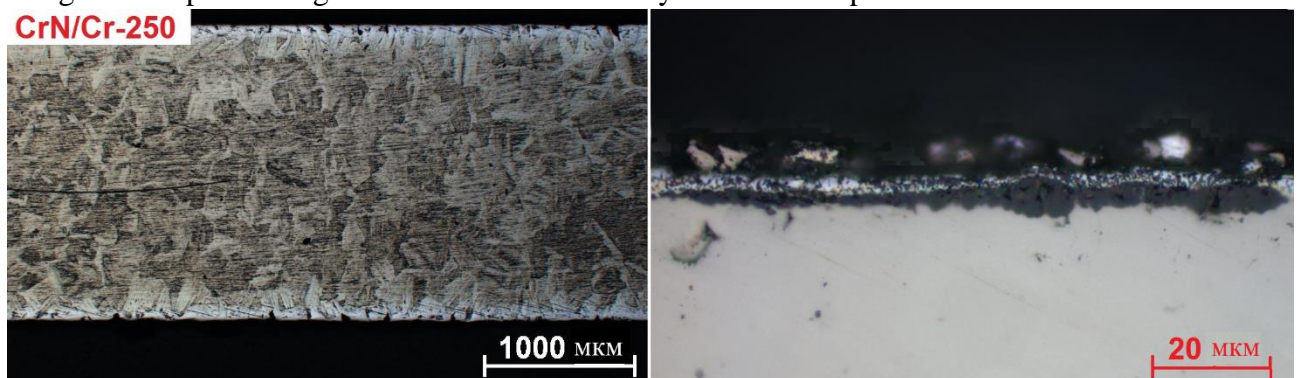


Fig 3.3.3. Optical images of a CrN/Cr-250 multilayer coated sample after 40 minutes of oxidation

The CrN/Cr-250 sample differs significantly from the rest of the samples, since there is a residual layer of initial Cr in the cross section of this sample, which is shown in Figure 3.3.3.

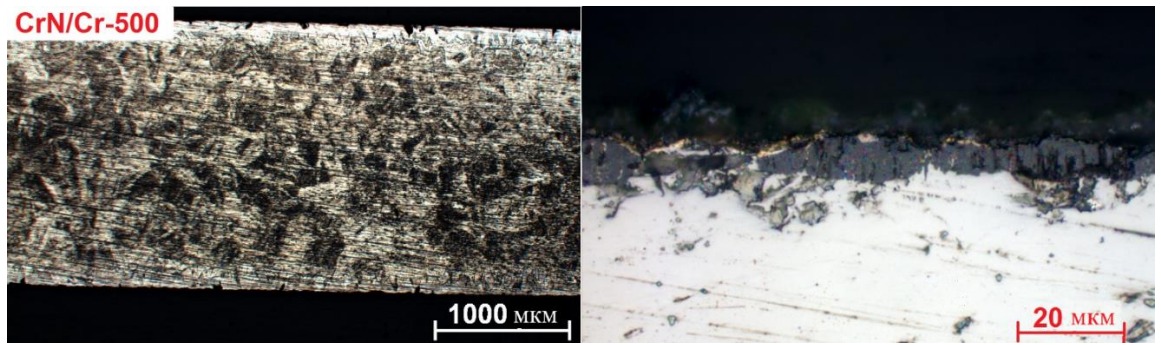


Fig 3.3.4. Optical images of a CrN/Cr-500 multilayer coated sample after 40 minutes of oxidation

In the remaining samples, Cr was completely oxidized, turning into  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Images of the cross-sectional microstructures after 40 minutes of oxidation show that the sample with the CrN/Cr-250 multilayer coating underwent the least oxidation, which is also confirmed by the lower corrosion gain and appearance of the samples. To study the dynamics of the formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxide, samples with the best and worst result of corrosion gain were investigated. They turned out to be samples with a multilayer CrN/Cr-250 coating and a single-layer Cr coating, respectively. The microstructure of the cross section of these coatings after 20 minutes of oxidation is shown in Figs. 3.3.5.

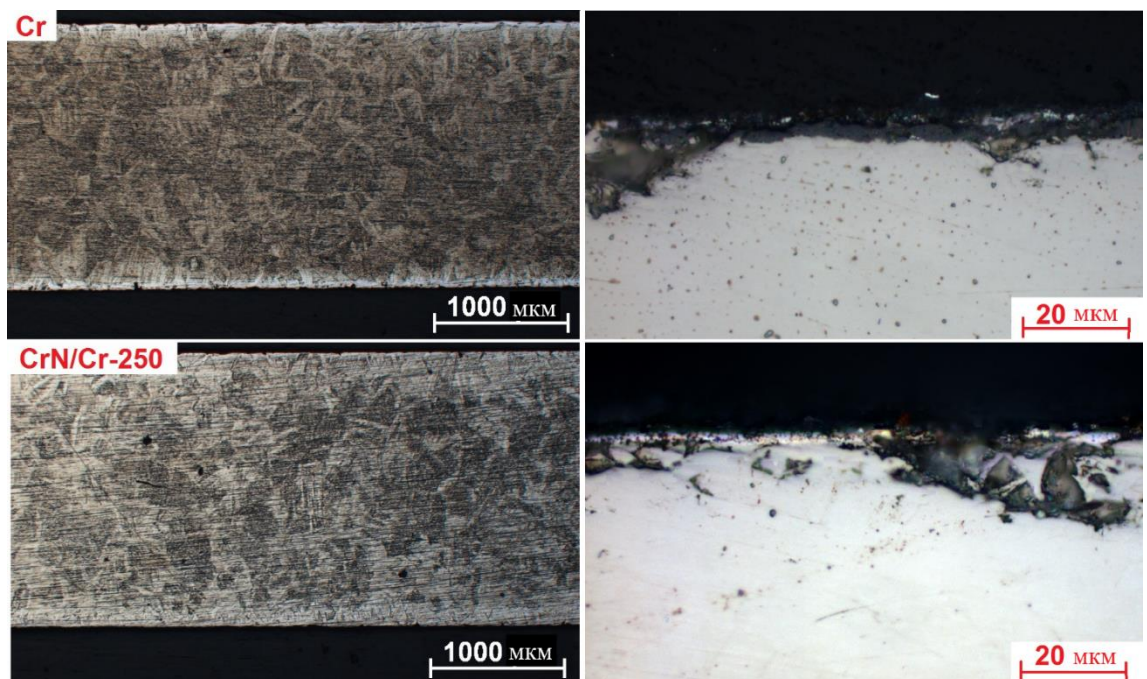


Fig 3.3.5. Cross section microstructure of Cr and CrN/Cr-250 samples after 20 min of oxidation

Despite the fact that the difference in corrosion gains for these samples does not exceed  $\sim 2 \text{ mg/cm}^2$ , their microstructures near the surface differ. The Cr coated samples have a less uniform, discontinuous and thinner residual chromium layer, which is different from the case of the CrN/Cr-250 multilayer coating, which has a uniform Cr layer that is  $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$  thick.

### 3.4. Corrosion gain results

The results of the corrosion gain are shown in fig. 3.4.1. The constructed dependences of the corrosion gain on the oxidation time demonstrate that the uncoated sample already at 10 minutes of oxidation has the largest weight gain, the value of which is  $\sim 24 \text{ mg/cm}^2$ . With further oxidation, the uncoated sample shows the largest weight gain, the value of which at 40 minutes of oxidation reaches  $\sim 80 \text{ mg/cm}^2$ . Coated samples have significantly lower values of corrosion gain over the entire oxidation time.

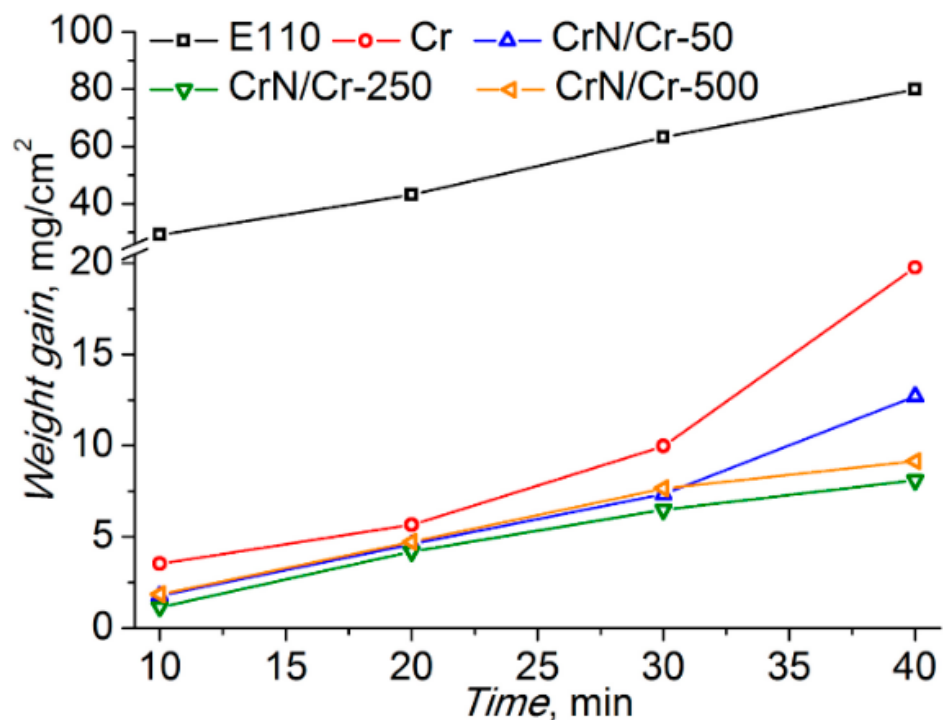


Fig 3.4.1. Weight gain of E110 alloy samples without coating and with coating after oxidation in air

Among them, the sample with a single-layer Cr coating demonstrates the largest weight gain, which sharply increases to  $\sim 10\text{-}20 \text{ mg/cm}^2$  at 30-40 minutes of oxidation. The dynamics of changes in the corrosion weight gain of all samples during oxidation

for 30 minutes is comparable. When oxidized over a period of 30 to 40 minutes, samples with single-layer and multi-layer CrN/Cr-50 coatings show a sharp increase in weight compared to other samples. The smallest weight gain over the entire time interval is demonstrated by a sample with a multilayer coating of CrN/Cr-250, the value of which is  $\sim 1\text{-}9 \text{ mg/cm}^2$ , depending on the oxidation time.

### 3.5. Ex situ diffraction

To study the change in the phase composition of the samples during the oxidation process, we used the methods of X-ray diffraction analysis, which are discussed in detail in Chapter 2 of this work.

In Figure 3.5.1. X-ray diffraction patterns of a single-layer chromium coating on an E110 alloy substrate oxidized at a temperature of  $1100^\circ\text{C}$  are presented for 10-40 minutes. The original sample has two crystalline phases of hexagonal close-packed  $\alpha$ -Zr (substrate material) and body-centered  $\alpha$ -Cr phase, the ratio of which is 5 vol.% and 95 vol.%, respectively. After the oxidation, the phase composition of the samples underwent a significant change. Even after 10 min of oxidation, the content of pure chromium (68 vol.%) is significantly reduced and the phase of pure zirconium completely disappears.

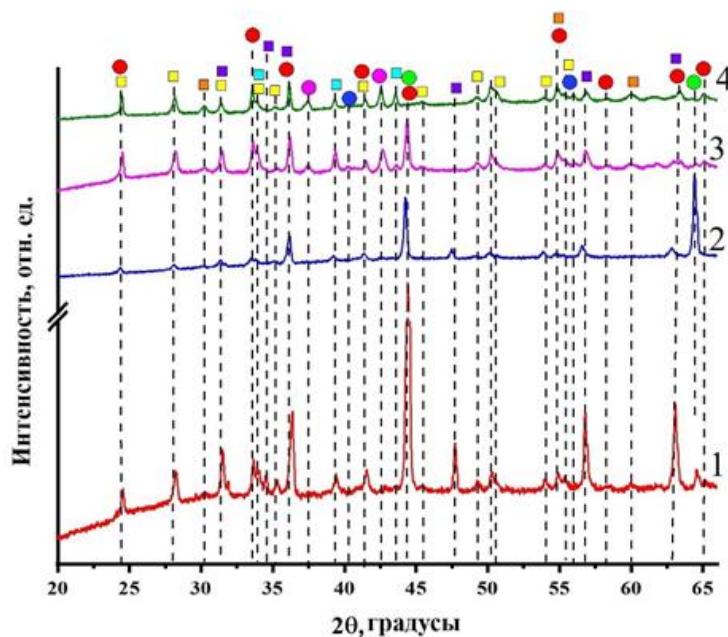


Fig 3.5.1. Diffraction patterns obtained during atmospheric oxidation of single-layer coatings at a temperature of  $1100^\circ\text{C}$  and different times: 1 - 10 min, 2 - 20 min, 3 - 30 min, 4 - 40 min

A number of new phases appear that were not fixed in the original sample, namely:  $Zr_3O$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  in the monoclinic modification,  $ZrN$ . With an increase in the oxidation time to 30 min, the  $Cr_2N$  phase is detected, and after 40 min, the growth of the  $CrN$  phase is observed. The formation of the above phases is associated with the formation of oxides with the coating and substrate material. Up to 30 min, a small amount of unoxidized chromium (28 vol.%) can be observed, but after 40 min, chromium is completely converted into  $Cr_2O_3$ . The dynamics of the change in the phase composition is shown in Figure 3.5.2, and the quantitative value of the phases is indicated in Table 1 in Appendix A. Based on the graphs of the change in the phase composition, it can be concluded that the dynamics of the change in the phase composition in samples with a single-layer coating of Cr is characterized by a sharp drop in the content initial coating material and an increase in the content of oxides  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$  and nitrides  $Cr_2N$ ,  $CrN$ .

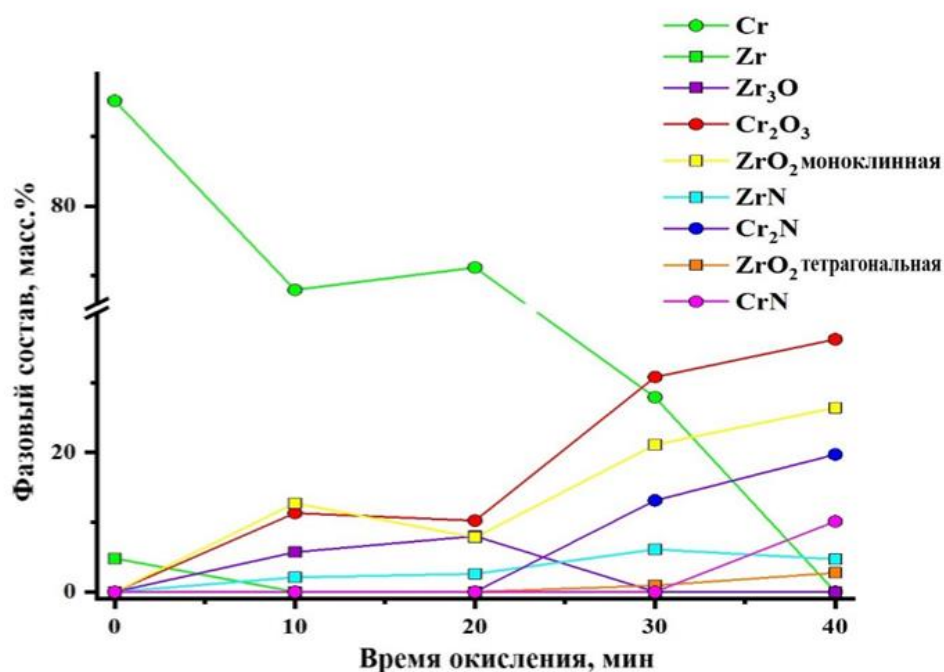


Fig 3.5.2. Change in the phase composition depending on the oxidation time of samples for single-layer Cr coatings

To study the effect of oxidation on multilayer coatings,  $CrN/Cr-250$  was chosen among the samples, since its corrosion gain, considered in Section 3.4, turned out to be the smallest. The results of its qualitative and quantitative analysis are presented in Figures 3.5.3 and 3.5.4. respectively. In the case of the  $CrN/Cr-250$  sample, the



formation of the  $\text{Cr}_2\text{N}$  phase occurs after 10 minutes of oxidation. This is explained by the decomposition of the  $\text{CrN}$  phase, which is present in the original coating. However, after 20 minutes of oxidation, the  $\text{Cr}_2\text{N}$  phase disappears. With an increase in the oxidation time to 30 minutes, the tetragonal  $\text{ZrO}_2$  phase grows. As the oxidation time increases, the content of the  $\text{Zr}_3\text{O}$  phase decreases, while the content of the monoclinic  $\text{ZrO}_2$  phase, on the contrary, increases. This is demonstrated by the graphs in Figure 3.5.4.

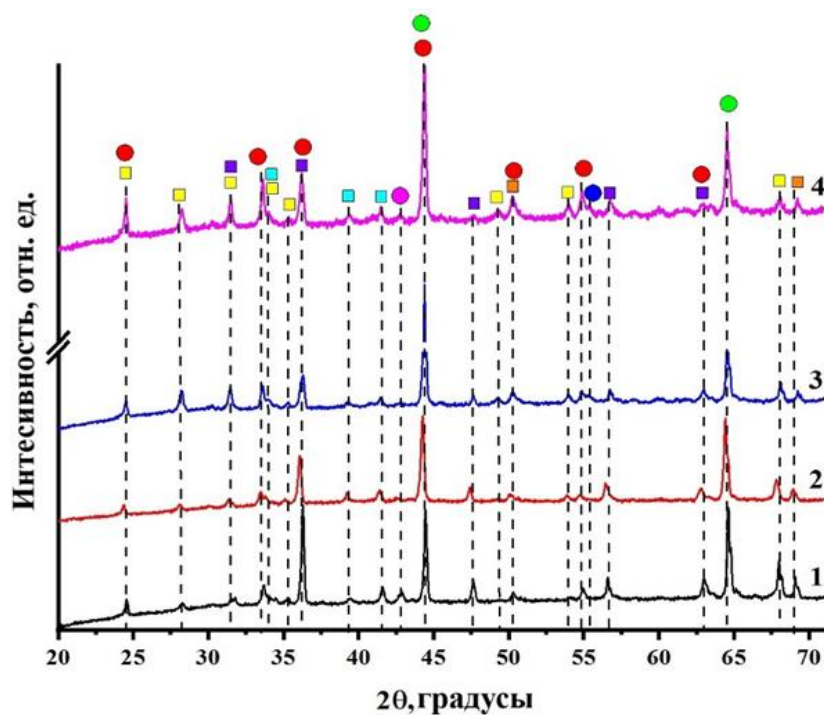


Fig 3.5.3. Diffraction patterns obtained during atmospheric oxidation of multilayer coatings at a temperature of 1100°C and different times: 1 - 10 min, 2 - 20 min, 3 - 30 min, 4 - 40 min

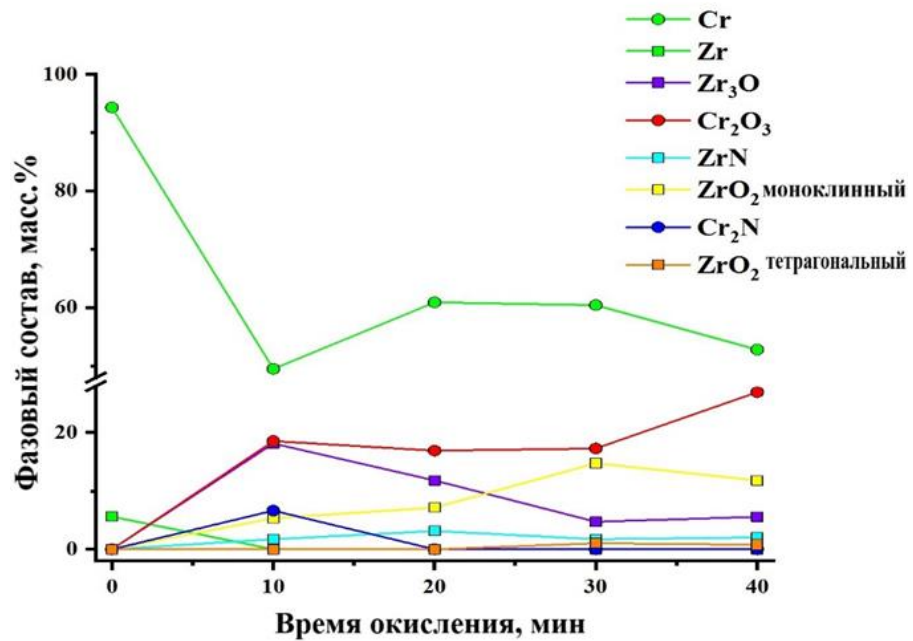


Fig 3.5.4. Change in the phase composition depending on the oxidation time of samples for multilayer coatings CrN/Cr

An important feature of this sample was the presence of a high content of residual  $\alpha$ -Cr (53 wt.%) even after 40 min of oxidation.

The general patterns for both cases is a decrease in the content of pure chromium, and an increase in its oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . For a single layer coating, this value was 36 wt.%, while for multilayer coatings this percentage is less and amounts to 27 wt.%. However, in the case of multilayer samples, a large amount of unoxidized chromium was found to be present at 40 minutes of oxidation. However, the most important factor and criterion for evaluating the effectiveness of coatings is their ability to prevent the diffusion of chromium into zirconium and, as a result, prevent the formation of zirconium oxide  $\text{ZrO}_2$ . Based on the graphs in Figures 3.5.2. and 3.5.4. it can be seen that the amount of zirconium oxide formed in samples with a multilayer coating is lower than for single-layer samples. In a number of articles devoted to fuel cladding coatings, special attention is paid to the study of the mechanism for preventing Cr diffusion into zirconium. One of the possible compounds that can be considered a diffusion barrier is ZrN. However, its content in both multilayer and single-layer coatings reaches only 7%.

### 3.6. In situ diffraction

Phase transformations in the E110 alloy with a single-layer Cr coating and a multilayer CrN/Cr-500 coating during linear heating from room temperature to 1250°C are shown in Figures 3.6.1 and 3.6.2. XRD data showed that the phase composition of the sample with a single-layer coating at room temperature is represented only by  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Cr phases with hexagonal close-packed and body-centered cubic lattices, respectively (Figure 3.6.1). The phase composition of this sample did not change up to a temperature of 900°C. In this temperature range, only a shift of the  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Cr reflections towards smaller angles is observed, which indicates thermal expansion. An increase in temperature from 900 to 1250°C is accompanied by the  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transformation of Zr, which is in good agreement with the phase diagram of Zr [26]. When the temperature reached 1250°C, the  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  phase appeared, which was formed as a result of mutual diffusion of Cr–Zr atoms at high temperature [27]. The phase composition of the deposited multilayer CrN/Cr-500 coating consisted of  $\alpha$ -Zr,  $\alpha$ -Cr and CrN phases (Figure 3.6.3). Raising the temperature to 800°C does not change the phase composition of this sample. The CrN phase began to partially decompose with the formation of  $\text{Cr}_2\text{N}$  above 800°C. The  $\alpha$ -Zr(N) phase was stabilized by nitrogen at high temperatures, which was also observed in [28]. A further increase in temperature to 1000°C led to the formation of ZrN, which confirmed the diffusion of nitrogen into the Zr alloy. The formation of the  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  phase upon linear heating to 1250°C was not detected. According to XRD data, all samples with multilayer CrN/Cr coatings showed similar phase transformations for different layer thicknesses (50, 250, or 500 nm).

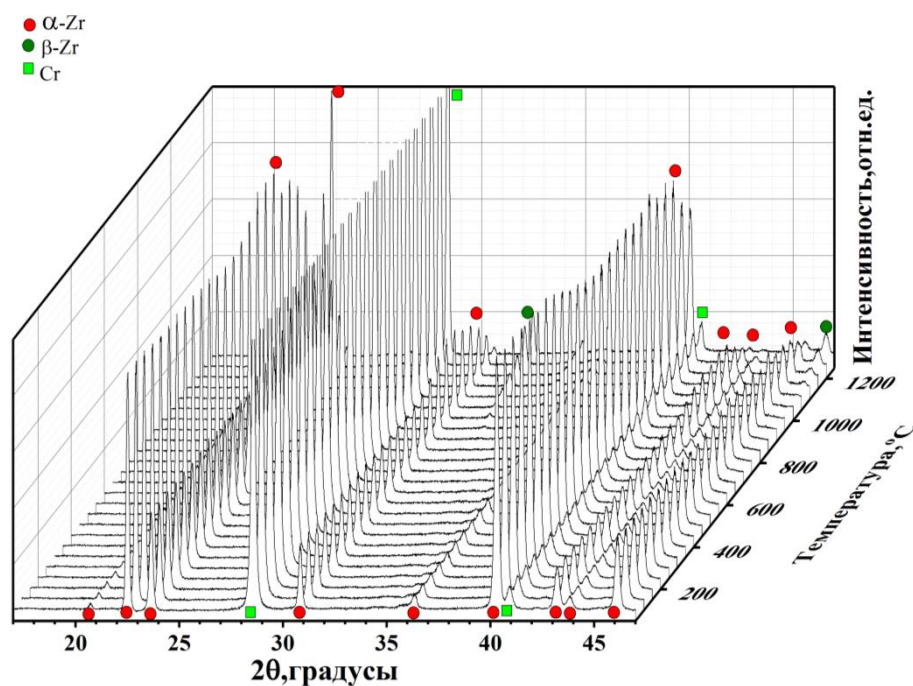


Fig 3.6.1. Phase Transformations in the E110 Alloy with a Single-Layer Cr Coating during Linear Heating in the Temperature Range of 25–1250°C

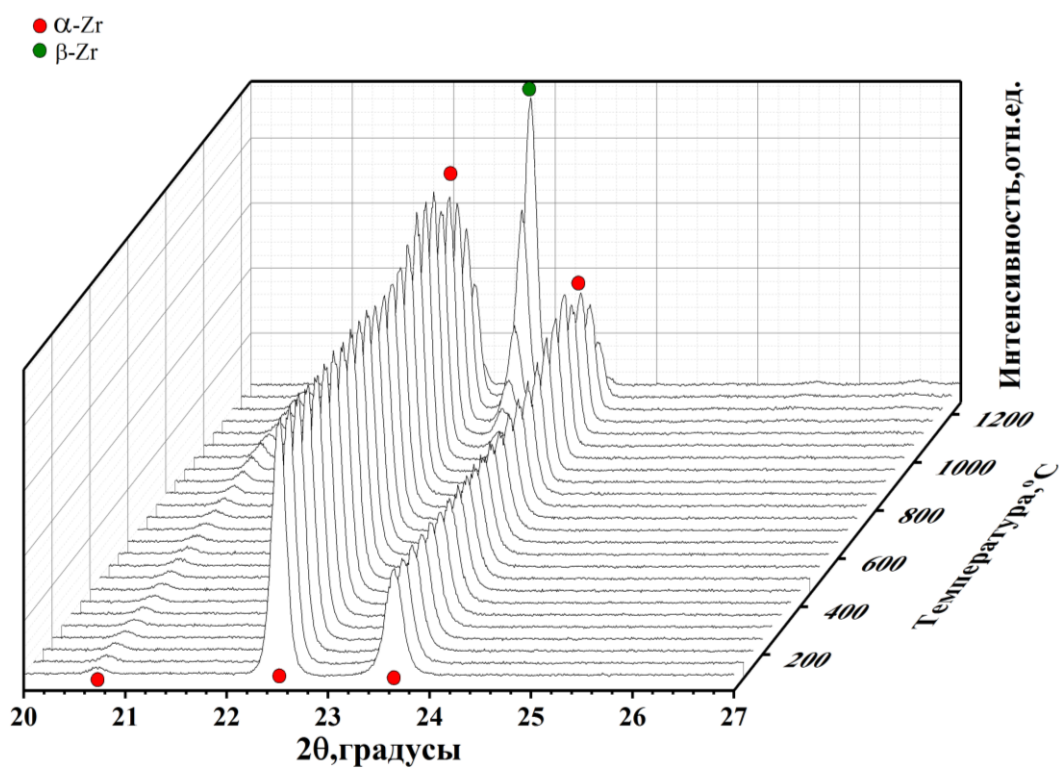


Fig 3.6.2. Phase transformations in the E110 alloy with a single-layer Cr coating during linear heating in the temperature range of 25–1250°C in the angle range of 20–27°

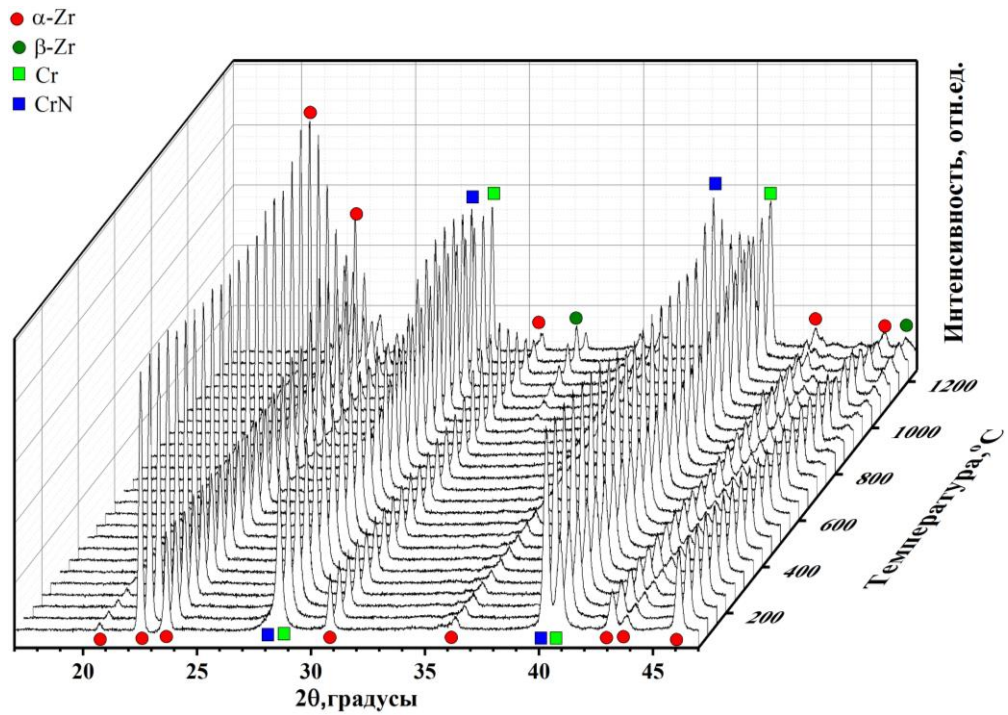


Fig 3.6.3. Phase Transformations in the E110 Alloy with a Multilayer CrN/Cr-500 Coating during Linear Heating in the Temperature Range of 25–1250°C

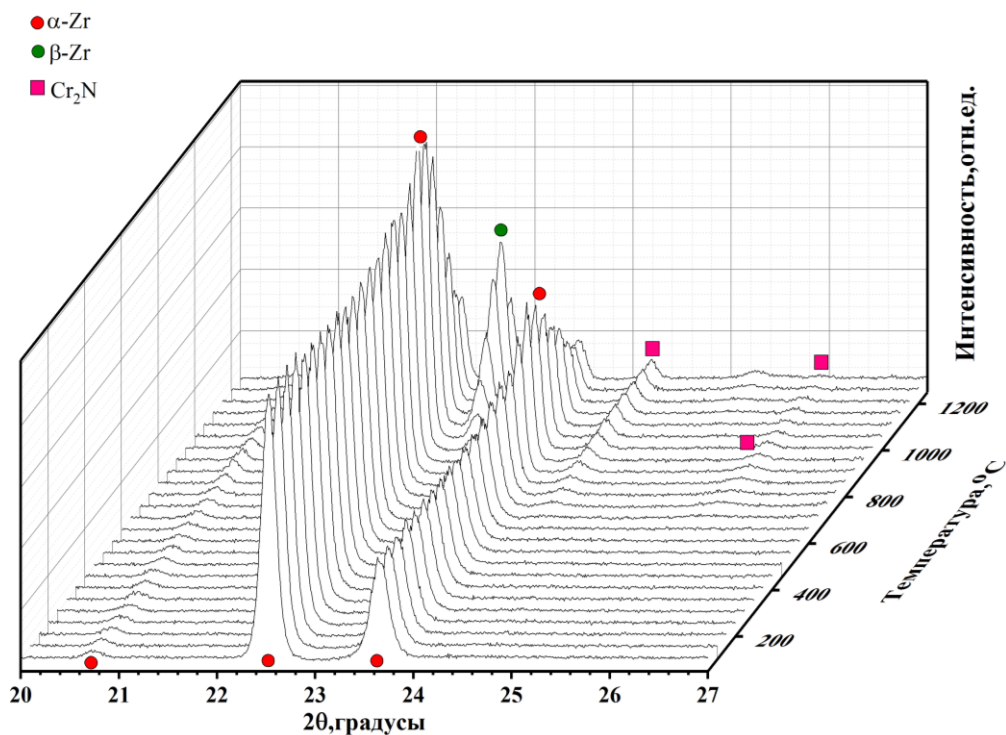


Fig 3.6.4. Phase transformations in the E110 alloy with a multilayer CrN/Cr-500 coating during linear heating in the temperature range of 25–1250°C in the angle range of 20–27°

The next stage of the study was diffraction measurements during high-temperature isothermal holding at 1250°C. within 20 minutes, shown in figures 3.6.5-3.6.8.

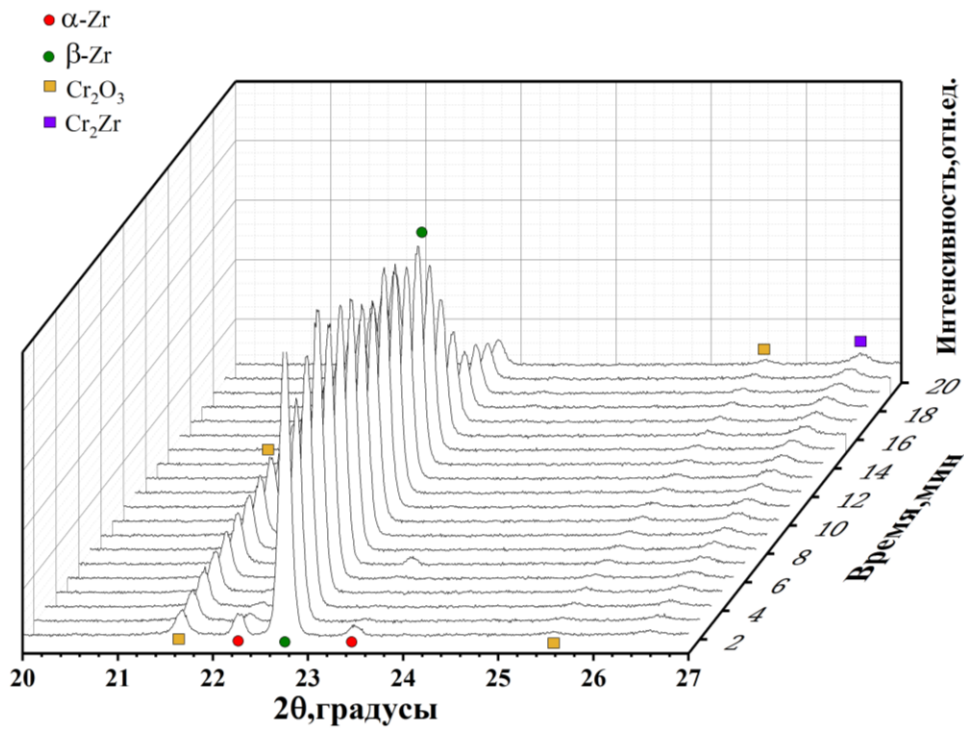


Fig 3.6.5. Change in the phase composition of the E110 sample with a single-layer Cr coating during 20 minutes exposure at a temperature of 1250°C

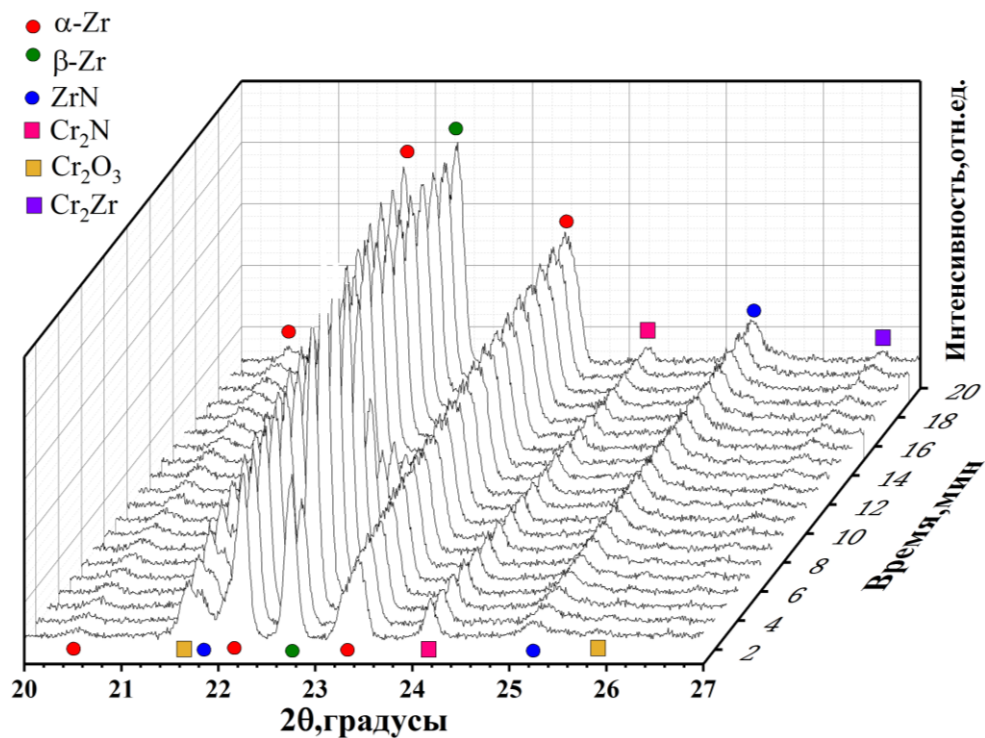


Fig 3.6.6. Change in the phase composition of the E110 sample with a multilayer coating of CrN/Cr-50 during 20 minutes exposure at a temperature of 1250°C

X-ray phase analysis showed that the  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  phase was formed at 1250°C in sample E110 with a single-layer Cr substrate. The content of  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  increased with the

holding time. Moreover, the appearance of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  phase was observed after 1–2 min, which is apparently associated with the surface oxidation of the sample by residual oxygen at high temperature. Surface oxidation was also found for samples with multilayer CrN/Cr coatings. The time of phase formation of  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  for different samples was: 6 min – CrN/Cr-50; 12 min – CrN/Cr-250; 10 min – CrN/Cr-500. It is known that the growth of the ZrN layer can prevent the diffusion of Cr into the Zr alloy [29], which is confirmed by X-ray diffraction. The results obtained showed that the interdiffusion of Cr-Zr slows down in the case of applying a multilayer coating. The sample coated with CrN/Cr-250 succeeded in suppressing the diffusion process for 12 minutes, which is the best result among the samples presented. However, it should be noted that the barrier properties of the CrN/Cr coatings were retained only for a short time at a temperature of  $1250^\circ\text{C}$ .

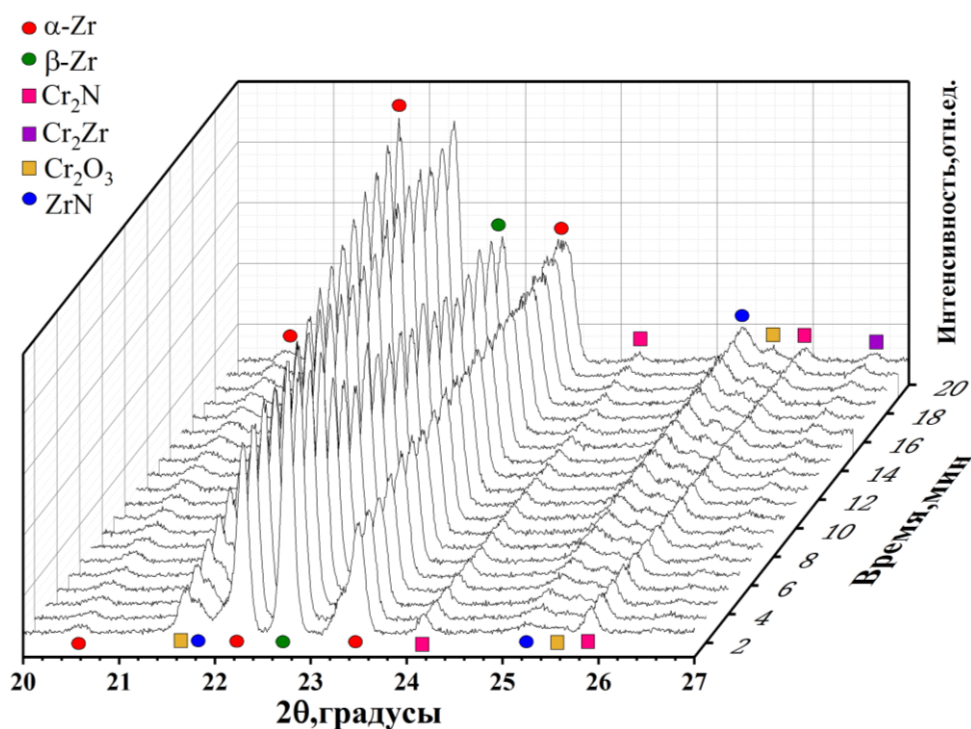


Fig 3.6.7. Change in the phase composition of the E110 sample with a multilayer coating of CrN/Cr-250 during 20 minutes exposure at a temperature of  $1250^\circ\text{C}$

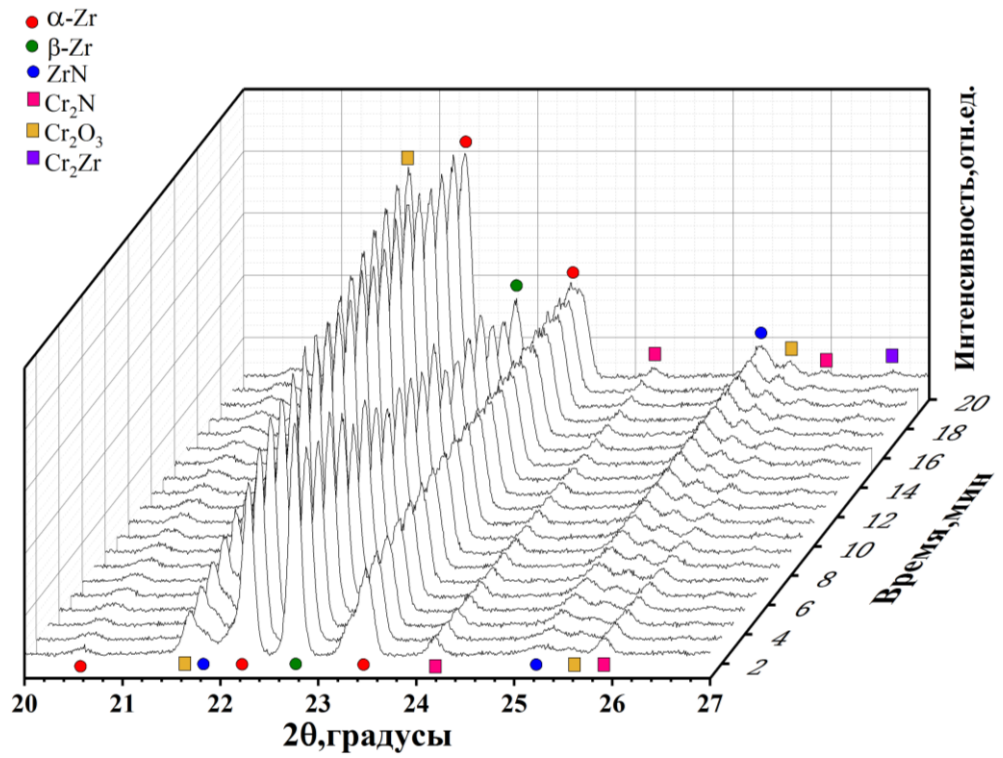


Fig 3.6.8. Change in the phase composition of the E110 sample with a multilayer coating of CrN/Cr-500 during 20 minutes exposure at a temperature of 1250



## Список литературы

1. Gauntt R. et al. SANDIA REPORT SAND2012-6173 //Fukushima Daiichi Accident Study (Status as of April 2012) July. – 2012.
2. Pint B. A. et al. High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam–hydrogen environments //Journal of nuclear materials. – 2013. – Т. 440. – №. 1-3. – С. 420-427.
3. Pawel R. E., Cathcart J. V., Campbell J. J. The oxidation of zircaloy-4 at 900 and 1100 c in high pressure steam //Journal of Nuclear Materials. – 1979. – Т. 82. – №. 1. – С. 129-139.
4. Pawel R. E. et al. Diffusion of oxygen in beta-zircaloy and the high temperature zircaloy-steam reaction //Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. – 1977. – Т. 633. – С. 119-133.
5. Cheng T., Keiser J.R., Brady M.P., Terrani K.A., Pint B.A. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Т. 427. – №. 1-3. – С. 396-400.
6. Pint B. A. et al. High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam–hydrogen environments //Journal of nuclear materials. – 2013. – Т. 440. – №. 1-3. – С. 420-427.
7. Brady M.P., Wright I., Gleeson B., Miner J. Alloy Steel – Properties and Use// Metals & Materials Society – 2000. – Т.52. – С. 16– 21.
8. Opila E., Jacobson N., Myers D., Copland E., J. Miner J.// Metals & Materials Society. – 2006. – Т.58. – С.22–28.
9. Cai Q. et al. Corrosion resistance and antifouling activities of silver-doped CrN coatings deposited by magnetron sputtering //Surface and Coatings Technology. – 2018. – Т. 354. – С. 194-202.
10. Batková Š. et al. Effect of positive pulse voltage in bipolar reactive HiPIMS on crystal structure, microstructure and mechanical properties of CrN films //Surface and Coatings Technology. – 2020. – Т. 393. – С. 125773.
11. Meng C. et al. Study of the oxidation behavior of CrN coating on Zr alloy in air //Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Т. 515. – С. 354-369.

12. Liu J. et al. Investigation of oxidation behaviors of coated Zircaloy as accident-tolerant fuel with CrAlN and CrAlSiN coatings in high-temperature steam //Corrosion Science. – 2020. – T. 175. – C. 108896.
13. Barin I., Platzki G. Thermochemical data of pure substances. – Weinheim: VCh, 1989. – T. 304. – №. 334. – C. 1117.
14. Zhang D. et al. Comparative study on protective properties of CrN coatings on the ABS substrate by DCMS and HiPIMS techniques //Surface and Coatings Technology. – 2020. – T. 394. – C. 125890.
15. Chen Y. et al. Friction and wear behavior of CrN coating on 316L stainless steel in liquid sodium at elevated temperature //Tribology International. – 2020. – T. 143. – C. 106079.
16. Li H. et al. Improvement in corrosion resistance of CrN coatings //Surface and Coatings Technology. – 2019. – T. 365. – C. 158-163.
17. Sung J. H., Kim T. H., Kim S. S. Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube //Wear. – 2001. – T. 250. – №. 1-12. – C. 658-664.
18. Khatkhatay F. et al. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – T. 451. – №. 1-3. – C. 346-351.
19. Alat E., Motta A.T., Comstock R.J., Partezana J.M., Wolfe D.E. Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding// Surface and Coatings Technology. – 2015. – T.281, – C.133–143.
20. Alat E., Motta A.T., Comstock R.J., Partezana J.M., Wolfe D.E. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding// Journal of nuclear materials. – 2016. – T. 478, – C.236–244.
21. Daub K., Nieuwenhove R.V., Nordin H., Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4// Journal of nuclear materials. – 2015. – T.467, – C. 260–270.

22. Han X., Chen C., Tan Y., Feng W., Peng S., Zhang H. A systematic study of the oxidation behavior of Cr coatings on Zry4 substrates in high temperature steam environment// Corrosion Science. – 2020. – T.174, – C.108826.
23. Lee D.B., Lee Y.C., Kwon S.C. High temperature oxidation of a CrN coating deposited on a steel substrate by ion plating// Surface and Coatings Technology. – 2001. – T.141, – C.227–231.
24. Kaddour D., Frechinet S., Gourgues A.F., Brachet J.C., Portier L., Pineau A. Experimental determination of creep properties of Zirconium alloys together with phase transformation//Scripta Materialia. – 2004. – T.51, – C.515-519.
25. Ichimura H., Kawana A. High temperature oxidation of ion-plated CrN films//Journal material research. – 1994. – T.9, – C.151–155.
26. Liu J. et al. Oxidation behavior, thermal stability, and the coating/substrate interface evolution of CrN-coated Zircaloy under high-temperature steam //Corrosion Science. – 2021. – T. 185. – C. 109416.
27. Cai C., Li L., Tao W. Weld bead size, microstructure and corrosion behavior of zirconium alloys joints welded by pulsed laser spot welding // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2016. – T.25, – C.3783–3792.
28. Tao W., Cai C., Li L., Chen Y., Wang Y.L. Pulsed laser spot welding of intersection points for Zircaloy-4 spacer grid assembly // Materials & Design. – 2013. – T.52, – C.487–494.
29. Sidelev D.V., Kashkarov E.B., Grudin V.A., Krinitcyn M.G. High-temperature oxidation of Cr-coated laser beam welds made from E110 zirconium alloy// Corrosion Science. – 2022. – T. 195, – C.110018
30. Blackburn J. Laser welding of metals for aerospace and other applications //Welding and joining of aerospace materials. – Woodhead Publishing, 2012. – C. 75-108.
31. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Rombaeva M., Syrtanov M.S., Bleykher G.A., Chromium coatings deposited by cooled and hot target magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings // Surface and Coatings Technology. – 2020. – T.389, – C.125618.

32. Zhou X., Liu D., Bu H., Deng L., Liu H., Yuan P., Du P., Song H. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review// Solid Earth Sciences. – 2018. – Т.3, – С.16–29.
33. Krejčí J., Kabátová J., Manoch F., Kořcí J., Cvrček L., Málek J. Development and testing of multicomponent fuel cladding with enhanced accidental performance // Nuclear Engineering and Technology. – 2020. – Т.52, – С.597-609.
34. Sidelev D. V. et al. Nickel-chromium (Ni–Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings //Surface and Coatings Technology. – 2019. – Т. 369. – С. 69-78.
35. Kaddour D. et al. Experimental determination of creep properties of zirconium alloys together with phase transformation //Scripta materialia. – 2004. – Т. 51. – №. 6. – С. 515-519.
36. Perez R. A., Nakajima H., Dymont F. Diffusion in  $\alpha$ -Ti and Zr //Materials Transactions. – 2003. – Т. 44. – №. 1. – С. 2-13.
37. ГОСТ 12.2.032-78 «ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования».
38. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
39. ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. «Шум. Общие требования безопасности».
40. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки».
41. СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ)».
42. ГОСТ 54 30013-83 Электромагнитные излучения СВЧ. Предельно допустимые уровни облучения. Требования безопасности.
43. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. «Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий».

44. СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95\*».
45. ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
46. ГОСТ 12.1.030 – 81 «ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление».
47. СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.
48. СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности (НРБ99/2009).