

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

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – Физика конденсированного состояния
Кафедра общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Влияние плазменно-иммерсионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr–1Nb на физические свойства и сорбцию водорода

УДК 669.296:669.295:621.7.048.7:669.788

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Сутыгина А.Н.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Никитенков Н.Н.	д.ф.-м.н., с.н.с.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжканина Татьяна Владимировна	кан.экон.наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.кафедрой ОФ	Лидер А.М.	к.ф.-м.н., доцент		

Томск – 2017 г.

Результаты обучения

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

	модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных и тепловых свойств твердых, жидких и газообразных веществ.	
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР
P9	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики конденсированного состояния, низких температур и сжижения природного газа.	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР
P10	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
P11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Татьяна Владимировна
5. Социальная ответственность	Федорчук Юрий Митрофанович
Раздел на иностранном языке (Приложение А)	Емельянов Игорь Леонидович
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Литературный обзор	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Никитенков Н.Н.	д.ф.-м.н., с.н.с.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ51	Сутыгина А.Н.		

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Сутыгина А.Н.

Институт	ФТИ	Кафедра	КОФ
Уровень образования	Магистр	Направление/ специальность	Физика конденсированного состояния

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок
2. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Диаграмма Ганта

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	канд.экон.наук.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Сутыгина А.Н.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Сутыгина А.Н.

Институт	ФТИ	Кафедра	КОФ
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Тема дипломной работы: Влияние плазменно-иммерсионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr–1Nb на его физические свойства и сорбцию водорода

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

Целью данной работы является исследование влияния плазменно-иммерсионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr–1Nb на его физические свойства и сорбцию водорода.

1. Описание рабочего места на предмет возникновения:

- а) вредных проявлений факторов производственной среды (производственный шум, микроклимат, освещенность)
- б) опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной природы)

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:

- а) физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;
- б) действие фактора на организм человека;
- в) приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);
- г) предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)

2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности

- а) механические опасности (источники, средства защиты);
- б) термические опасности (источники, средства защиты);
- в) электробезопасность
- г) пожаробезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)

3. Охрана окружающей среды:

- а) анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);
- б) анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);
- в) анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);

4. Защита в чрезвычайных ситуациях:

- а) перечень возможных ЧС на объекте;
- б) выбор наиболее типичной ЧС: 1) сильные морозы и 2) попытка несанкционированного проникновения посторонних на рабочее место;
- в) разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;
- г) разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;
- д) разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий

5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: • специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; • организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны
Перечень графического материала: 1) Схема размещения светильников в помещении 2) План эвакуации рабочих помещений

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Сутыгина А.Н.		

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

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – Физика конденсированного состояния
Уровень образования – Магистр
Кафедра – Общей физики
Период выполнения – (осенний / весенний семестр 2015/2017 учебного года)

Форма представления работы:

Влияние плазменно-иммерсионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr–1Nb на его физические свойства и сорбцию водорода

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)
28.02.16.	1. Литературный обзор	20
15.03.16	2. Методика эксперимента	20
30.03.16	3. Результаты и их обсуждение	20
15.04.16	4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
30.04.16	5. Социальная ответственность	15
15.05.16	6. Раздел, выполненный на иностранном языке	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Никитенков Н.Н.	д.ф.-м.н., с.н.с		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М.	к.ф.-м.н, доцент		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 115 с., 28 рис., 37 табл., 131 источник, 1 приложение.

Ключевые слова: плазменно-иммерсионная ионная имплантация, водородопроницаемость, циркониевый сплав Zr–1Nb.

Объектом исследования является циркониевый сплав Zr–1Nb после плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана.

Цель работы – исследование влияния плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr–1Nb на его физические свойства и сорбцию водорода.

В процессе исследования был проведен литературный обзор по диффузии водорода в цирконий. Изучена морфология поверхности, структура сплава циркония Zr–1Nb, рассмотрено распределение элементов в модифицированном слое до и после имплантации титана и насыщения водородом, исследована степень валентности элементов на поверхности и дефектная структура модифицированного приповерхностного слоя.

Установлено, что имплантация титана в циркониевый сплав Zr–1Nb приводит к существенному снижению интенсивности поглощения водорода. Уменьшение сорбции водорода после ПИИИ титана в Zr–1Nb связано с образованием оксидов титана и циркония на поверхности, а также преимущественным захватом водорода дефектной структурой модифицированного слоя.

Данный метод модификации циркониевого сплава Zr–1Nb может быть использован для защиты оболочек твэлов от водородного охрупчивания.

Содержание

Введение.....	15
1. Водородное охрупчивание циркония и методы защиты от водородного охрупчивания.....	18
1.1. Водородное охрупчивание циркония	18
1.1.1. Взаимодействие водорода с металлами	18
1.1.2. Фазовая диаграмма состояний Zr-H	20
1.1.3. Растворимость водорода в цирконии	22
1.1.4. Методы защиты циркониевых сплавов от водородного охрупчивания. 23	
1.2. Вакуумно-дуговая плазменно-иммерсионная ионная имплантация	25
2. Приборы и методы исследования	28
2.1. Установка «Радуга-Спектр»	29
2.2. Насыщение водородом из газовой среды.....	30
2.3. Атомно-силовой микроскоп JPK NanoWizard III	31
2.4. Сканирующий электронный микроскоп UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus	32
2.5. Измерение концентрации водорода при помощи анализатора водорода «RHEN 602»	32
2.6. Оптическая спектрометрия высокочастотного тлеющего разряда «GD-Profiler2».....	32
2.7. Рентгеновский дифрактометр «XRD-7000S»	34
2.8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	34
2.9. Электронно-позитронная аннигиляция	36
3. Результаты и обсуждение	38
3.1. Пробоподготовка	38

3.2. Морфология поверхности после ПИИИ титана в сплав Zr–1Nb	39
3.3. Насыщение водородом сплава Zr–1Nb после ПИИИ титана.....	43
3.4. Распределение элементов в сплаве Zr–1Nb после ПИИИ титана и насыщения водородом	45
3.5. Энергодисперсионная спектроскопия поверхности Zr–1Nb до и после ПИИИ и насыщения водородом.....	48
3.6. Рентгеноструктурный анализ Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом	49
3.7. Валентность элементов на поверхности до и после ПИИИ титана в Zr–1Nb.....	53
3.8. Насыщение водородом сплава Zr–1Nb после ПИИИ титана и напыления никеля	56
3.9. Исследование дефектной структуры Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом	57
3.10. Обсуждение результатов влияния ПИИИ титана на сорбцию водорода в режиме активной фильтрации плазменного потока в Zr–1Nb.....	60
3.11. Основные выводы по влиянию ПИИИ титана на сорбцию водорода в сплав Zr–1Nb	62
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение..	64
4.1. Предпроектный анализ	64
4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования.....	64
4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	64
4.1.3. SWOT-анализ	65
4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации	66
4.2. Инициация проекта	66

4.3. Организационная структура проекта	67
4.4. Планирование управления научно-техническим проектом	68
4.4.1. План проекта.....	68
4.4.2. Бюджет научного исследования.....	68
4.4.3. Организационная структура проекта	70
4.4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	70
4.4.5. Динамические методы экономической оценки инвестиций	71
4.4.6. Чистая текущая стоимость (NPV).....	71
4.4.7. Дисконтированный срок окупаемости	72
4.4.8. Внутренняя ставка доходности (IRR)	73
4.4.9. Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI).....	74
4.4.10. Оценка сравнительной эффективности исследования	74
5. Социальная ответственность	78
5.1. Вредные факторы проектируемой производственной среды	78
5.1.1. Производственный шум.....	78
5.1.2. Микроклимат	79
5.1.3. Расчет искусственной освещенности.....	80
5.2. Выявление опасных факторов проектируемой производственной среды	83
5.2.1. Электробезопасность	83
5.2.2. Пожаровзрывобезопасность.....	85
5.3. Охрана окружающей среды.....	86
5.4. Защита в чрезвычайных ситуациях	87
5.5. Правовые вопросы обеспечения безопасности.....	88

Заключение.....	90
Список публикаций	91
Список литературы	94
Приложение А.....	107

Введение

Циркониевые сплавы являются конструкционными материалами водоохлаждаемых ядерных реакторов. В данных реакторах в результате радиолиза воды и окисления циркониевых тепловыделяющих сборок выделяется водород. Проникновение и накопление водорода приводит к образованию гидридов, потере пластичности, коррозионному растрескиванию под действием напряжений и замедленному гидридному растрескиванию [1–5], что в свою очередь снижает срок эксплуатации циркониевых изделий. Однако исключить проникновение Н в изделия из циркониевых сплавов не удастся по техническим причинам. Поэтому для развития современной ядерной промышленности необходима разработка новых сплавов, нанесение тонкопленочных покрытий или модификация поверхностного слоя используемых конструкционных материалов для продления срока службы топливных сборок.

На сегодняшний день для решения проблемы водородного охрупчивания существуют различные способы защиты циркониевых сплавов, например, добавление стабилизирующих компонентов (иттрий) [6–8], напыление тонких пленок [9–10], микродуговое оксидирование [8], а также воздействие импульсным электронным пучком [11, 12]. Несмотря на многообразие методов защиты от водородного охрупчивания, данная проблема остается актуальной.

Анализ литературных данных показал, что в качестве метода модификации микроструктуры и элементного состава поверхностного слоя конструкционных и инструментальных материалов может быть использована плазменно-иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ), которая широко используются для модификации поверхности металлических изделий [13–15]. В данном методе модификации на мишень (образец) подается отрицательное импульсное напряжение смещения, которое ускоряет положительно заряженные ионы.

Имплантация ионов, как правило, приводит к изменению элементного

состава, кристаллической структуры, размеру зерен, образованию многочисленных дефектов, которые, в свою очередь, влияют на диффузию водорода. Так, например, при формировании вакансионных кластеров предел растворимости водорода в цирконии возрастает [16]. В работе [17] продемонстрировано, что одна вакансия может содержать до девяти атомов водорода. Кроме того, в результате ПИИИ возможно образование интерметаллидных соединений и твердых растворов высокой концентрации [15], которые приводят к изменению физико-механических свойств.

В данной магистерской работе в качестве имплантируемого материала в циркониевые сплавы был выбран титан. Это обусловлено тем, что при имплантации титана в стали, никель, алюминий повышается твердость, улучшаются трибологические свойства и коррозионная стойкость изделий [18–21]. Также в работах [22, 23] по исследованию влияния имплантации титана на коррозионную стойкость циркониевых сплавов наблюдается снижение скорости роста оксидного слоя, что возможно связано со стабилизацией оксида циркония при добавлении титана. Одновременное формирование оксидов титана и циркония на поверхности влияет не только на скорость окисления, но и на сорбцию водорода [24].

Таким образом, есть основание предполагать, что имплантация титана в циркониевые сплавы может повлиять на скорость сорбции водорода как за счет формирования модифицированного слоя, содержащего огромное количество дефектов, которые влияют на диффузию водорода, так и за счет формирования оксидного слоя. Однако на данный момент влияние имплантации титана в циркониевые сплавы на скорость сорбции водорода не изучено.

В соответствии с выше сказанным, целью данной работы является исследование влияния плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr–1Nb на его физические свойства и сорбцию водорода.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить элементный, фазовый состав и дефектную структуру

циркониевого сплава Zr–1Nb после ПИИИ титана и насыщения водородом;

- сравнить сорбцию водорода циркониевым сплавом Zr–1Nb до и после ПИИИ титана;
- исследовать влияние окисления поверхности на сорбцию водорода циркониевым сплавом Zr–1Nb после ПИИИ титана.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлено, что ПИИИ титана в сплав Zr–1Nb приводит к образованию градиентной дефектной структуры модифицированного поверхностного слоя преимущественно состоящей из дефектов вакансионного типа. Увеличение напряжения смещения, прикладываемого к образцу, от 500 до 1500 В при времени имплантации 15 мин приводит к увеличению концентрации дефектов и глубины дефектной области: от 80 нм (при 500 В) до ~400 нм (при 1500 В).

2. Выявлено, что после ПИИИ титана в сплав Zr–1Nb снижается скорость сорбции водорода при температуре 400 °С и начальном давлении 2 атм. в результате образования на поверхности оксидов Zr, Ti и формирования барьерного модифицированного приповерхностного слоя. При этом градиентное распределение водорода после ПИИИ титана в модифицированном слое сплава Zr–1Nb обусловлено захватом водорода дефектами вакансионного типа с образованием водород-вакансионных комплексов.

1. Водородное охрупчивание циркония и методы защиты от водородного охрупчивания

1.1. Водородное охрупчивание циркония

1.1.1. Взаимодействие водорода с металлами

Водород взаимодействует практически со всеми металлами и диффундирует в них в атомарном состоянии. При взаимодействии с водородом на поверхности металла образуется тонкий слой адсорбированного газа. Водород в металлах может находиться в виде гидридов, в растворенном состоянии, может захватываться дефектами, входить в состав гидроокиси или воды, находящейся на поверхности металла.

Адсорбцию делят на два вида: 1) физическую или молекулярную; и 2) химическую. Физическая адсорбция возникает при взаимодействии молекул газа и молекул поверхности металла за счет сил Ван-дер-Ваальса. При данном виде адсорбции не происходит диссоциации молекул на атомы. При химической адсорбции молекулы газа и атомы металла обмениваются электронами с образованием ковалентной и ионной связи [26].

Как известно, водород диффундирует в металлы даже при низких температурах. Это связано с малой величиной энергии активации процесса диффузии водорода [27, 28]. Коэффициент диффузии (D_H) [$\text{см}^2/\text{с}$] водорода в металлы возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону:

$$— \quad (1.1)$$

где Q – энергия активации диффузии, которая определяет зависимость $D_H(T)$, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К [29]. На рис. 1.1 представлена зависимость коэффициента диффузии водорода для ZrH_x от температуры, которая построена на основании результатов, полученных методом ядерного магнитного резонанса [30].

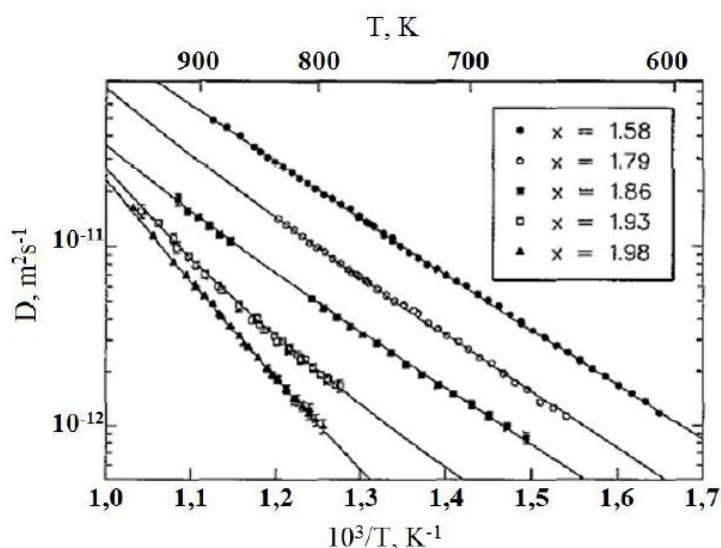


Рисунок 1.1 – Диффузия водорода в ZrH_x [30]

При температурах намного выше комнатной атомы водорода совершают диффузию путем термически активированных перескоков атома из одного междоузлия в другое за счет туннелирования или в результате приобретения дополнительной энергии, достаточной для преодоления потенциального барьера [31]. В основном ионизация водорода происходит под влиянием потенциального поля металла. В результате образуется отрицательно или положительно заряженный ион водорода (протон) [32]. В случае образования отрицательно заряженного иона в процессе ионизации, результатом взаимодействия иона с металлами являются химические соединения с ионной связью. При этом образованные соединения не проявляют металлических свойств (LiH , KH и т.д.). Если в результате ионизации образуется протон, то проникая в металлическую решетку, он практически не нарушает ее. При этом тип решетки и металлические свойства не изменяются [32].

Однако взаимодействие некоторых металлов не всегда сопровождается образованием протона или отрицательно заряженного иона водорода. При взаимодействии с титаном, ванадием и цирконием атом водорода находится в частично ионизированном или возбужденном состоянии, размеры которого больше, чем размер протона. Такой атом расположен в междоузлиях кристаллической решетки. Это в свою очередь приводит к изменению

параметров кристаллической решетки [33].

Деградация механических свойств металлов и сплавов под действием водорода связана с развитием трещин, образованием пузырьков, ведущих к росту трещин, и образованию металлических гидридов и т.д. Данные процессы зависят от интенсивности напряжений, градиента температур.

Важную роль в диффузии водорода играют дефекты кристаллической структуры, к которым относятся микроскопические пустоты, щели, трещины, неметаллические включения, межзеренное вещество, а также вакансии, их скопления и дислокации [34]. Данные дефекты являются коллекторами водорода. Достигнув границы раздела металл-коллектор, водород диффундирует в коллектор при этом моляризация. Процесс молизация представляет собой восстановление атомарного водорода до молекулярного $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$, в результате образуется газообразный водород в коллекторах, давление в которых может достигать 1000 атм. Это приводит к повышению напряжений в металле и при достижении предела упругости наступает пластическая деформация. При этом в плоскостях, по которым происходит скольжение металла, концентрация напряжений ведет к образованию многочисленных микроколлекторов (пустот); в результате диффузия водорода проходит ускоренно, и поглощение его сильно возрастает.

Распределение водорода в металлах, в том числе и сплавах, не равномерно и зависит от напряжения в металлах. Водород накапливается в местах максимального трехосного растяжения возле вершин трещин. Постоянно меняющиеся нагрузки только способствуют развитию трещин. Помимо трещин водород концентрируется вокруг дислокаций облаков Коттрелла [34]. Данные облака состоят из протонов, которые рекомбинируют с образованием молекулярного водорода внутри дислокации.

1.1.2. Фазовая диаграмма состояний Zr-H

На рисунке 1.2 представлена фазовая диаграмма Zr-H. Существует четыре равновесные фазы Zr-H, к которым относятся: 1) твердый раствор

водорода в гексагональном плотноупакованном (ГПУ) α -Zr; 2) твердый раствор водорода в объемно-центрированной кубической (ОЦК) высокотемпературной фазе β -Zr; 3) нестехиометрический дигидрид δ -ZrH_{2-y} с гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешеткой Zr; 4) дигидрид ϵ -ZrH_{2-x} с тетрагональной (ГЦТ) решеткой, у которого область гомогенности простирается вплоть до стехиометрического состава (H/Zr = 2) [35]. При мартенситном превращении δ -дигирида наблюдается образование ϵ -фазы из δ -фазы. Высокотемпературная фаза β -Zr находится в эвтектоидном равновесии с α -Zr(H) и δ -ZrH_{2-y} в точке с координатами T = 547 °C и x = 0,5. В дополнение к этому при определенных условиях образуется метастабильная γ -фаза с ГЦТ (c/a>1) решеткой, которая распадается на α -Zr+ δ -ZrH_{2-y} с повышением температуры до 255 °C [36].

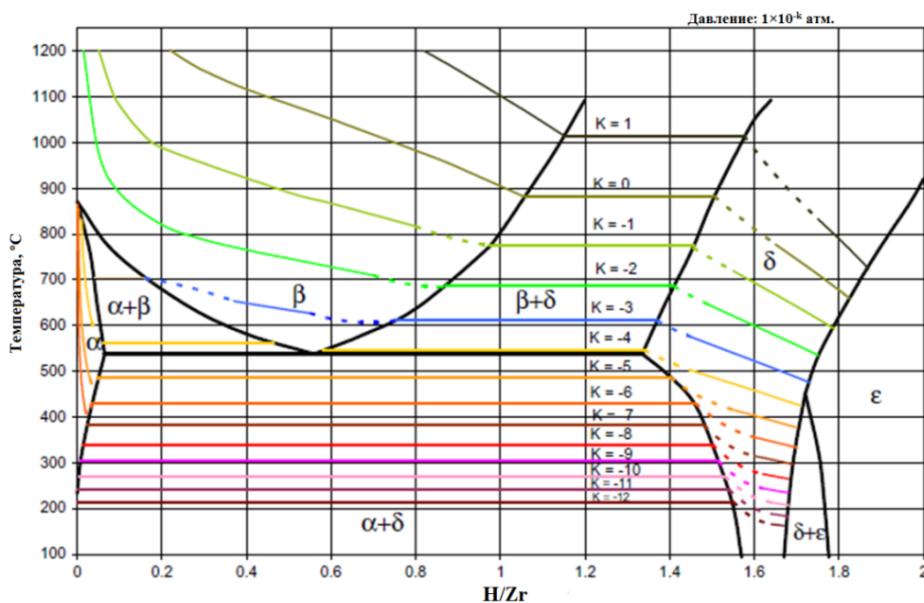


Рисунок 1.2 – Диаграмма фазовых состояний в системе цирконий-водород

В зависимости от влияния на полиморфные превращения в цирконии все легирующие элементы и примеси разделяются на α - и β -стабилизаторы. Водород относится к очень сильным β -стабилизаторам – с повышением концентрации водорода температура превращения $\alpha \rightarrow \beta$ уменьшается от 863 °C для нелегированного циркония до ~ 547 °C при концентрации водорода в цирконии ~ 6 ат. %.

Насыщение циркония водородом при температуре несколько ниже температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения приводит к концентрационному превращению, заключающемуся в переходе от α - в двухфазную ($\alpha + \beta$)-область с последующим переходом в однофазную β -область при дальнейшем увеличении концентрации водорода [37].

В α -Zr термическая растворимость водорода очень низкая, она равна ~ 6 ат.% (~ 600 ppm) при температуре эвтектоидного превращения и быстро уменьшается с понижением температуры. При комнатной температуре термическая растворимость водорода α -Zr не превышает 1 ppm. В высокотемпературном β -Zr растворяется вплоть до ~ 50 ат.% водорода [38].

При превышении предела растворимости водорода в циркониевых сплавах происходит выпадение гидридов, причем, в зависимости от концентрации водорода и скорости охлаждения, различают 3 типа гидридов: метастабильные ZrH (ГЦТ), ZrH_{1.5} (ГЦК) и стехиометрические ZrH₂ (ГЦК). Ниже температуры 500 °С их состав может незначительно отклоняться. Формирование гидридных фаз включает в себя одновременное передвижение атомов Zr и атомов водорода за счет мартенситных превращений [39]. Насыщение водородом сплава Zr-Nb при температуре 750 °С приводит к выпадению игольчатых гидридных пластин, длиной 10 мкм и толщиной более 1 мкм.

1.1.3. Растворимость водорода в цирконии

Водород находится в цирконии в растворенном виде до того момента, пока концентрация поглощенного водорода не достигнет точки предела растворимости (ПРТ). В этом случае раствор становится насыщенным. В результате избыток водорода выделяется в виде гидридов [40–43]. Температура, при которой образуются гидриды, называется температурой ПРТ. Низкая растворимость водорода в цирконии приводит к образованию хрупких гидридов [44]. Снижение растворимости водорода с увеличением температуры также характерно для ниобия и титана.

При воздействии радиационного облучения на циркониевые сплавы предел растворимости водорода возрастает [16, 42, 45,46]. Это может быть связано с захватом дефектами водорода, создаваемыми при облучении, в частности вакансионными кластерами [16]. В работе [17] было показано, что одна вакансия может содержать до девяти атомов водорода.

Водород диффундирует в ГПУ структуру циркония через тетраэдрические и октаэдрические поры. ГПУ цирконий имеет две тетраэдрические и одну октаэдрическую пору [47]. Существует ряд предположений относительно положения атомов водорода в порах. Самый простой геометрический критерий, основанный на рассмотрении устойчивости упаковки твердых сфер. В основе метода лежит зависимость координационного окружения от отношения R_H/R_M (R_H , R_M – радиусы атомов водорода и металла) [48, 49]. Авторы полагают [48], что при $0,41 \leq R_H/R_M \leq 0,73$ преимущественно заполняются октаэдрические поры, в то время как при $0,22 \leq R_H/R_M \leq 0,41$ процесс насыщения металла водородом начинается с заполнения тетраэдрических пор. В α -Zr $R_H/R_{Zr}=0,2875$, поэтому атомы водорода в первую очередь заполняют тетраэдрические поры.

1.1.4. Методы защиты циркониевых сплавов от водородного охрупчивания

Большинство работ по предотвращению коррозии и снижению водородопроницаемости циркониевых сплавов связано с нанесением защитных покрытий на основе оксидов и нитридов металлов. Так покрытия Al_2O_3 являются химически стабильными и обладают низкой скоростью роста при высоких температурах [50]. Однако, сформированный слой Al_2O_3 на поверхности циркониевых сплавов склонен к растрескиванию в процессе загрузки ядерного топлива из-за его хрупкости.

Покрытия оксида титана TiO_2 и оксида циркония ZrO_2 вызывают большой интерес исследователей, благодаря наличию таких свойств, как коррозионная стойкость, низкий коэффициент диффузии водорода, термическая стойкость. Однако, несмотря на ряд преимуществ, данные покрытия обладают

низкой адгезией и стойкостью к высокотемпературному окислению. Более того, при фазовых переходах происходит локальное увеличение объема, что приводит к образованию микротрещин.

В ряде работ [51, 52] для защиты конструкционных материалов предлагаются нитридные покрытия ZrN, CrN и TiN и их комбинации. Как известно, что данные покрытия, обладают высокими показателями износостойкости, твердости, термической стойкости, а также коррозионной стойкостью. Ранее в работах [53, 54], покрытия TiN, сформированные вакуумными ионно-плазменными способами, было продемонстрировано существенное снижение диффузии водорода сквозь мембраны из никеля и нержавеющей стали. Тонкие пленки нитрида титана, нанесенные на оболочки ТВЭЛов стали HT-9 и MA957, существенно увеличивают механическую прочность сплавов, термостойкость, а также образуют диффузионный барьер для проникновения ядерного топлива вглубь оболочки ТВЭЛа [55]. Защитное покрытие нитрида титана образует на поверхности тонкий оксидный слой. Формирование оксидной пленки, образующейся на TiN покрытиях, дополнительно увеличивает коррозионную стойкость [56]. Несмотря на ряд преимуществ, для данных покрытий характерна проблема адгезионной стойкости.

Положительное влияние на коррозионную стойкость и защиту от водородного охрупчивания оказывает добавление иттрия в циркониевые сплавы. Так в работах [7, 25] приведено влияние добавление иттрия различных концентрации (0,1–0,2 масс.%) на сорбцию водорода сплавами Zr–1Nb и Zr–2,5Nb. В процессе насыщения водородом при температуре 400 °C в течение 6 ч концентрация водорода уменьшилась более чем в два раза по сравнению с исходным Zr–1Nb при добавлении 0,2 масс.% иттрия. Наблюдается так же снижение образование внутризеренных гидридов. Однако при варьировании соотношения иттрия/ниобия и повышении рабочей температуры наблюдается улучшение коррозионной стойкости и снижение водородной стойкости [7].

Последнее время широкое распространение получили методы

модификации поверхности электронными и ионными пучками, лазерным облучением, ионной имплантацией [57, 58]. Уменьшение водородопроницаемости данными методами связано с изменением микроструктуры приповерхностного слоя. К одному из таких методов относится ПИИИ. Во время ПИИИ на мишень (образец) подается высокий отрицательный импульс напряжения смещения, который ускоряет положительно заряженные ионы [59]. Имплантация приводит к изменению элементного состава, микроструктуры, переносу и перераспределению вакансий и примесей в имплантированном слое, также влияет на механические свойства модифицируемого материала [60]. Кроме того, в результате модификации образуются интерметаллидные соединения и твердые растворы высокой концентрации [61, 62]. Данный метод модификации исключает проблему адгезионной прочности, что является существенным критерием для тонкопленочных покрытий. Известно, что при имплантации титана в стали, никель, алюминий повышается твердость, улучшаются трибологические свойства, повышается коррозионная стойкость [63, 64].

1.2. Вакуумно-дуговая плазменно-иммерсионная ионная имплантация

ПИИИ является методом модификации поверхности ускоренными ионами из плазмы дугового разряда путем применения высокого напряжения импульсного тока. ПИИИ позволяет внедрять ионы в объемные мишени различной формы, а также модифицировать глубокие слои материалов. Во время ПИИИ в вакуумной камере в газоразрядной плазме формируются ионы, которые ускоряются и имплантируются в образец при прохождении через держатель образца высокочастотного импульсного напряжения. Основным отличием данного метода от ионной имплантации является воздействие импульса потока ионов высокой плотности на поверхность образца. Высокая плотность ионных потоков и быстрота набора дозы (в течение первой микросекунды имплантируется доза 10^{11} ион/см²) приводят к разогреву образцов в интервале температур 100...950 °C [65].

ПИИИ широко применяется в обработке полупроводников, металлов и сплавов, используемых в деталях, работающих при высоких нагрузках, а также в производстве имплантатов, имеющих сложную форму.

Получение тонкопленочных покрытий из плазмы дугового разряда проходит по следующей схеме, вакуумная дуга, возникающая между катодом и анодом, испаряет материал катода. Дуговой разряд низкого давления горит в быстро перемещающихся катодных пятнах. Продукт эрозии – поток ионов материала катода. Осаждение из плазмы испаряемого материала происходит при высоких и управляемых энергиях, это обеспечивает нагрев и термоактивацию подложки в процессе осаждения покрытия, предварительную очистку подложки за счет ионной бомбардировки, высокую точность и воспроизводимость. В вакуумно-дуговом методе подложка может сильно нагреваться, поэтому данный метод не подходит для осаждения тонких пленок на легкоплавкие материалы.

Одним из недостатков вакуумной дуги является наличие микрокапельных фаз в плазме (рисунок 1.3), которые представляют собой частицы металла размером от 0,1–10 мкм, испускаемых катодным пятном. Микрокапли осаждаются на подложку, что ведет к снижению эксплуатационных характеристик покрытия: износостойкости, коррозионной стойкости [66, 67]. Современные установки сводят этот фактор к минимуму: снижают размер и количество микрокапельных фаз. Для устранения микрокапельных фаз используют плазменные фильтры (ПФ).

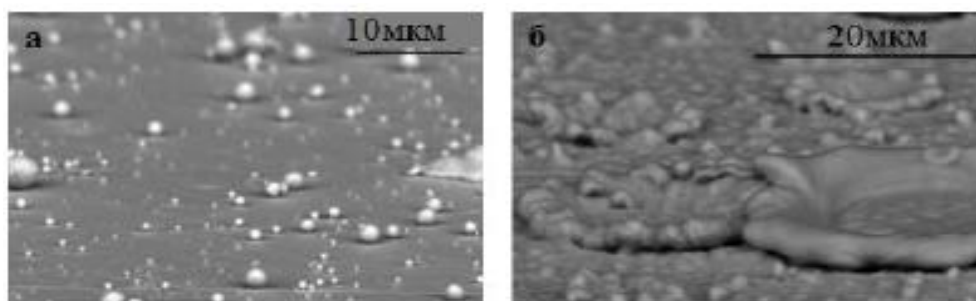


Рисунок 1.3 – Микрокапли на поверхности титана, осажденные при вакуумно-дуговом испарении катодов: а) титана, б) алюминия [67]

Для управления дугой используют электромагнитное поле, которые

контролируют перемещение дугового разряда по катоду, для достижения равномерной эрозии. Так же это снижает количество микрокапель.

Метод вакуумно-дугового осаждения обеспечивает высокую адгезию и скорость осаждения покрытий (~ 10 мкм/ч), благодаря высокой степени ионизации плазмы (20–100 %) и высокой плотности тока, по сравнению с магнетронным распылением, имеет широкий диапазон рабочего давления (10^{-1} – 10^{-4} Па) [68–70].

Как мы видим, на сегодняшний день проблема однородного охрупчивания не решена, несмотря на многообразие методов защиты циркониевых изделий от проникновения водорода. Наиболее оптимального метода, снижающего диффузию в циркониевые изделия и удовлетворяющего эксплуатационным требованиям, не существует. Каждый рассмотренный выше способ имеет как недостатки так и преимущества.

.

2. Приборы и методы исследования

ПИИИ титана в сплав циркония Zr–1Nb осуществлялась на установке «Радуга-Спектр», установленной на кафедре общей физики ТПУ. После имплантации титана часть образцов насыщалась водородом с использованием «GasReactionControllerLPB» (США). Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа UHR FE-SEM CarlZeiss ULTRA Plus (Oxford, США), Hitachi S-3400N (Япония) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и атомно-силового микроскопа (АСМ) JPK NanoWizard III. Изучение элементного состава образцов проводили с помощью высокочастотного тлеющего разряда оптической эмиссионной спектроскопии GD-Profilер 2 (Horiba, Япония) при давлении 650 Па и мощности дугового разряда плазмы 35 Вт. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при 40 кВ и 30 мА, угол съемки 5°. Концентрация водорода была измерена на водородном анализаторе RHEN602 (LECO, USA) при плавлении образца в инертном газе.

Исследование химического и электронного состояния атомов осуществлялось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) на установке PHI 5500 ESCA. Исследования образцов проводили на фотоэлектронном спектрометре Axis Supra (Kratos Analytical, Англия), оборудованном рентгеновским монохроматором с алюминиевым источником $MgK\alpha$ (1253,6 эВ). Максимальный поперечный размер анализируемой области составлял 0,7 мм. Спектры были сдвинуты относительно компоненты C_{1s} к 285,0 эВ при энергии 40 эВ. Анализ фотоэмиссионных спектров и расчет относительного содержания элементов проводили с помощью программы CasaXPS (Casa Software Ltd). Разложение пиков на компоненты, их положение и интегральная интенсивность определялись путем подгонки комбинацией симметричных функций Гаусса и Лоренца (30 и 70 % соответственно). Значения энергий связи углерода, титана, циркония и кислорода были взяты из литературных данных [71–75]. Предварительно поверхность образцов была

очищена ионами Ar^+ с энергией пучка 3 кэВ в течение 3 мин.

Дефектная структура образцов была изучена методом электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА) с помощью пучка позитронов низкой энергии на установке SPONSOR [76] в институте радиационной физики Гельмгольц центр (Дрезден Россендорф, Германия).

2.1. Установка «Радуга-Спектр»

Установка «Радуга-Спектр» предназначена для реализации гибридных технологий ионно-плазменной модификации свойств поверхностных слоев, а также для нанесения покрытий из газоразрядной, магнетронной плазмы и плазмы дугового разряда. Возможна очистка поверхности от загрязнений из плазмы тлеющего разряда. Схема установки представлена на рис. 2.1. Для уменьшения нагрева при ионном облучении образцы устанавливались на массивный металлический держатель.

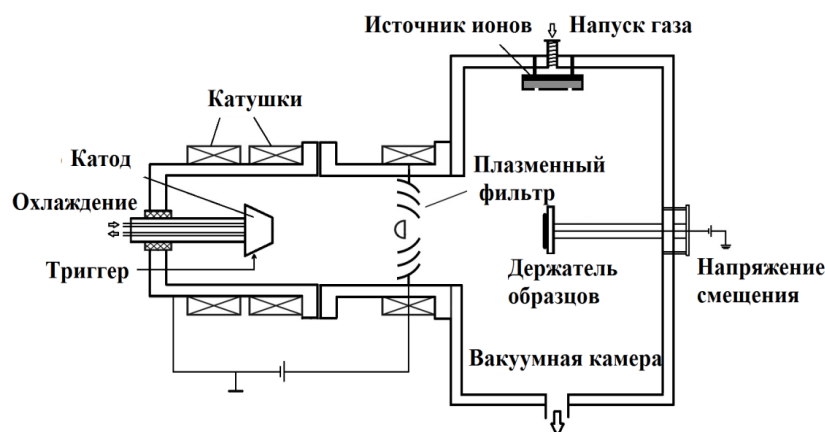


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки «Радуга-Спектр»

Технические данные установки. Размеры рабочей камеры: диаметр – 600 мм, высота 600 мм; предельное остаточное давление в камере: $6,6 \cdot 10^{-4}$ Па; рабочее давление $6,5 \cdot 10^{-2} - 6,5 \cdot 10^{-1}$ Па; время откачки до давления $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па 30 мин.

На данной установке возможна реализация режима ионной очистки и активации поверхности обрабатываемых изделий вакуумно-дуговым генератором плазмы непрерывного действия.

В качестве источника ионов для очистки поверхности используют ионы

H_2 и Ar . Скорость распыления достигает 20 нм/мин при ускоряющем напряжении 3,5 кВ. Диаметр ионного пучка составляет 100 мм.

Параметры вакуумно-дугового испарителя с плазменным фильтром. Материал катода – любые электропроводящие металлы; ток разряда 40–200 А; напряжение холостого хода 70 В; диаметр плазменного потока 200 мм; потребляемая мощность до 4,5 кВт.

В «Радуга-Спектр» установлен плазменный фильтр жалюзийного типа. На рисунке 2.2 представлено изображение данного фильтра. Подробное описание жалюзийного фильтра изложено в работе [77].

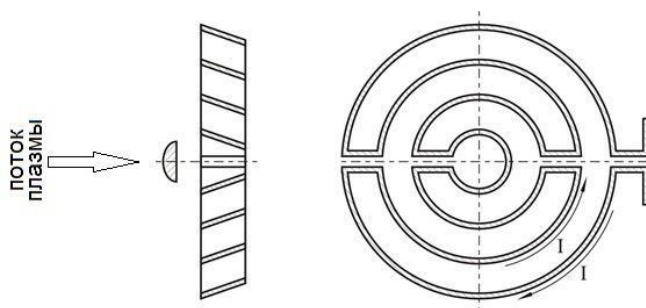


Рисунок 2.2 – Конструкция плазменного фильтра жалюзийного типа [78]

2.2. Насыщение водородом из газовой среды

Для насыщения образцов из газовой атмосферы водорода использовался автоматизированный комплекс «Gas Reaction Controller». В установке предусмотрены два вида реакционных камер: маленькая, объемом 2 см³ и большая, объемом 175 см³. Температура образца регулируется в диапазоне от 20 до 900 °С. В каждой из камер установлены термопары для отслеживания температуры непосредственно в реакционной камере.

На данной установке возможно построение связи между давлением газа и количеством атомов газа в твердой фазе при данной температуре (изотермы давление-состав реакции). Из кривой изотермы давление-состав реакции можно получить информацию о термодинамических свойствах, гистерезисе сорбции. Принцип работы установки основан на том, что в камеру (резервуар) напускается соответствующее количество газа и определяется молярный объем N_0 по его температуре и давлению. Затем система открывает клапаны между

резервуаром и реакционной камерой и необходимое количество газа из резервуара передается в реактор. После того как газ сорбируется твердым телом, происходит завершение реакции, системой вычисляется общее молярное количество газа N_g внутри резервуара и камеры с образцом. По формуле можно вычислить молярный объем газа N_s , который поглотило твердое тело:

$$\cdot \quad (2.1)$$

Точность измерения давления в процессе сорбции составляет 5,17 торр. Точность измерения количества газа составляет 0,3 см³.

2.3. Атомно-силовой микроскоп JPK NanoWizard III

АСМ NanoWizard III сконструирован таким образом, чтобы обеспечить максимальную стабильность и точность результатов. Сканирующая головка оснащена сканером прогиба, обеспечивающим высокую гибкость для исследования разнообразных образцов без ограничений по весу образца и геометрии. В таблице 2.1 представлены основные характеристики NanoWizard III.

Таблица.2.1 – Характеристики NanoWizard III

Сборка	Stable Stand
Режим работы сканирующего зондового микроскопа	АСМ
	Магнитный силовой микроскоп
	Контактный атомно-силовой микроскоп
	Сканирующий туннельный микроскоп
	Нанолитография
Максимальный диапазон измерений (X,Y)	100 x100 мкм
Максимальный диапазон измерений (Z)	15 мкм
Разрешение	Субангстремное разрешение

АСМ NanoWizard III применяется для исследования тонких слоев, биологических образцов, локальных механических свойств (модуль Юнга, сила адгезии).

2.4. Сканирующий электронный микроскоп UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с высоким разрешением UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus оснащен системой для энергодисперсионного анализа (ЭДС), дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (ДРСДВ), дифракции отраженных электронов. Основные характеристики СЭМ UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus:

- ускоряющее напряжение: 20 – 30000 В с шагом в 10 В;
- разрешение: 1 нм при 15 кВ, 1,7 нм при 1 кВ;
- увеличение: 12–1000000 кратное увеличение в режиме вторичных ионов; 100–1000000 кратное увеличение в режиме обратно-рассеянных ионов.

2.5. Измерение концентрации водорода при помощи анализатора водорода «RHEN 602»

Определение содержания водорода проводилось по принципу плавления в среде инертного газа (аргон) на анализаторе водорода «RHEN602» фирмы LECO. Водород измеряется по регистрации изменения теплопроводности газа-носителя в термокондуктометрической ячейке. В таблице 2.2. представлены технические характеристики анализатора водорода «RHEN 602».

Таблица 2.2 – Технические характеристики анализатора водорода «RHEN 602»

Характеристики	RHEN 602
Аналитический диапазон	от 0,05 до 250 ppm
Время анализа	420 с (10 мин), включая продувку, дегазацию и анализ
Точность	0,02 ppm
Газ носитель	Аргон или гелий

2.6. Оптическая спектрометрия высокочастотного тлеющего разряда «GD-Profiler2»

Оптический спектрометр высокочастотного тлеющего разряда «GD-Profiler2» представляет собой оптический эмиссионный спектрометр

высокочастотного тлеющего разряда. На рис.2.3 представлен внешний вид «GD-Profiler2».

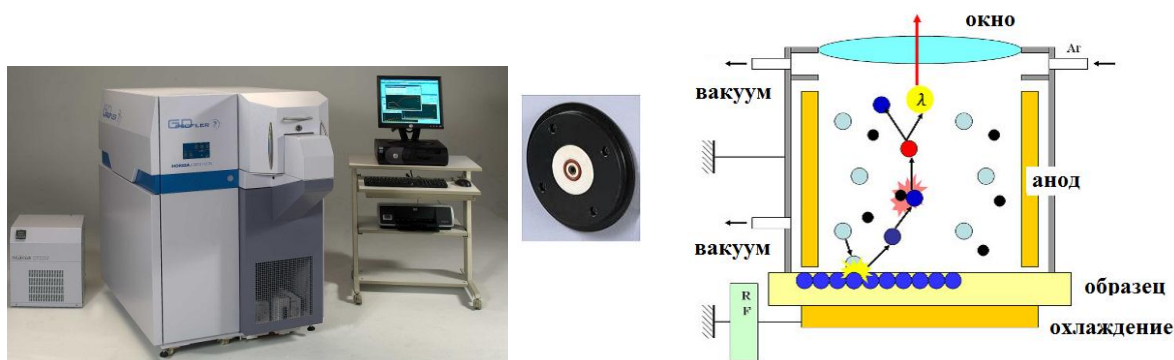


Рисунок.2.3 – Внешний вид (слева) и принцип работы «GD-Profiler2» (справа)

Принцип работы «GD-Profiler2» основан на контролируемом распылении атомов с поверхности образца под воздействием ионов аргона, бомбардирующих площадь диаметром несколько миллиметров (рис. 2.3). Анод представляет собой медную трубку диаметром, как правило, 4 мм. Катодом является образец, располагаемый перед анодом и отделенный от анода керамикой с кольцевым уплотнением. Образец прикладывается к кольцевому уплотнению. Пространство внутри анода вакуумируется, после чего в трубку поступает аргон. Под воздействием электрического поля ионы аргона ускоряются и движутся к образцу, обладая достаточной энергией для распыления поверхности образца. Распыленные частицы, в свою очередь, поступают в плазму и возбуждаются через соударения. Возникающая оптическая эмиссия характеризует элементный состав образца.

Для поддержания плазмы тлеющего разряда в спектрометре Profiler-2 используется радиочастотный генератор. Генератор работает на частоте 13,56 МГц и может функционировать в импульсном режиме, что дает возможность анализировать хрупкие и низкотеплопроводные образцы. Геометрия источника тлеющего разряда сконструирована так, что распыляется только образец. Глубина распыления зависит от типа образцов и, как правило, лежит в диапазоне от нескольких нм до 150–200 мкм. В спектрометрах GD-Profiler2 используется полихроматор высокого разрешения Пашена-Рунге.

Спектральный диапазон спектрометра GD-Profilер2 достаточно широк от 120 до 766 нм.

2.7. Рентгеновский дифрактометр «XRD-7000S»

Для определения фазового состава использовался рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Параметры съемки при исследовании образцов Zr-1Nb составляли 40 кВ и 30 мА, угол съемки 5°. В таблице 2.3 представлены технические характеристики дифрактометра.

Таблица 2.3 – Технические характеристики дифрактометра XRD-7000

Рентгеновская трубка	
Материал и тип анода	Cu , Co , Fe , Cr
Размеры фокуса и максимальная мощность	1,0 x 10,0 мм; максимальная мощность 2,0 кВт; 0,4 x 12,0 мм; максимальная мощность 2,2 кВт; 2,0 x 12,0 мм; максимальная мощность 2,7 кВт
Гониометр	
Тип	Вертикальный (θ - θ)
Минимальный шаг сканирования	0,0001 градуса (θ)
Режимы работы	Непрерывное сканирование, пошаговое сканирование, калибровка, позиционирование, осцилляция по оси тета
Скорость сканирования	0,1~50 градусов/мин (θ s, θ d), 0,1~100 градусов/мин (2θ)
Детектор/счётчик	
Сцинтилляционный счетчик	Сцинтилятор NaI, количество каналов: 1
OneSight (опция)	Высокоскоростной широкоугольный детектор, количество каналов: 1280

2.8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – это метод, основанный на анализе спектра электронов, испускаемых атомами под действием моноэнергетичного рентгеновского излучения (внешний фотоэффект в рентгеновской области). Используется для исследования элементного состава,

химического и электронного состояния атомов, на поверхности изучаемого материала [79].

Спектры РФЭС получают путем регистрации зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии при облучении образца пучком рентгеновских лучей. При воздействии мягкого рентгеновского излучения происходит выход электронов с глубины порядка 1 мкм. Однако выбитые рентгеновскими квантами электроны поглощаются исследуемым веществом настолько сильно, что эмиттированные на глубине около 100 Å они уже не могут достичь поверхности, испуститься в вакуум и, соответственно, быть детектированными прибором. Именно поэтому методом РФЭС можно собрать информацию о самых верхних (около 10–30) атомных слоях образца без информации об его объеме [80].

Исследование химического и электронного состояния атомов осуществляли на фотоэлектронном спектрометре Axis Supra (Kratos Analytical, Англия) (рис. 2.4), оборудованном рентгеновским монохроматором с алюминиевым источником $MgK\alpha$ (1253,6 эВ).



Рисунок 2.4 – Внешний вид фотоэлектронного спектрометра Axis Supra

Давление в камере поддерживалось на уровне $1,7 \cdot 10^{-9}$ Торр в течение всего процесса регистрации спектров. Анализ фотоэмиссионных спектров и расчет относительного содержания элементов проводили с помощью программы CasaXPS (Casa Software Ltd). Разложение пиков на компоненты, их положение и интегральная интенсивность определялись путем подгонки комбинацией симметричных функций Гаусса и Лоренца (30 и 70 % соответственно).

2.9. Электронно-позитронная аннигиляция

Исследование дефектной структуры образцов осуществляли методом электронно-позитронной аннигиляции с помощью пучка позитронов низкой энергии SPONSOR [76] в институте радиационной физики Гельмгольц центра (Дрезден-Россендорф, Германия).

В качестве источника позитронов в данном методе используется изотоп ^{22}Na с активностью 1,8 ГБк. Для исследования применяются магнитнонаведенные медленные позитроны с энергиями 0,2–35 кэВ с шагом 300–400 эВ. Для регистрации γ -квантов используются Ge детекторы.

Глубина исследуемого слоя зависит от значения энергии позитронов. После процессов термализации и диффузии, позитроны аннигилируют с окружающими электронами. В процессе диффузии, позитроны могут захватываться дефектами, такими как вакансии, кластеры или дислокаций. В случаях, когда энергия аннигилирующей пары (большую часть которой составляет энергия электрона) не равна нулю, по закону сохранения энергии и импульса до и после процесса аннигиляции у γ -квантов будет наблюдаться сдвиг по энергии относительно линии 511 кэВ (доплеровский сдвиг).

Метод доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) основан на обработке энергетических спектров аннигиляционных γ -квантов для исследуемых образцов. Для описания спектров ДУАЛ используют два параметра S и W параметры. Параметр S определяется вкладом валентных электронов в процесс аннигиляции и рассчитывается как отношение количества событий в центральной области низких импульсов спектра N_s к общей площади под всей кривой N_0 (рис. 2.5) [81]. Также имеется параметр W, или параметр аннигиляции ядра. Данный параметр рассматривается в области высокого импульса спектра. Он определяется как число событий в фиксированном интервале энергий в центральной части спектра, разделенной на N_0 .

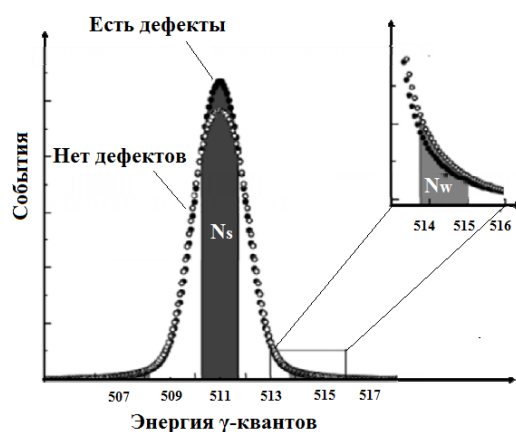


Рисунок 2.5 – Сравнение формы спектров доплеровской аннигиляционной линии [81]

S и W изменяются в зависимости от типа и концентрации дефектов. Основной вклад в высокоимпульсную часть спектра вносят остовные электроны, поэтому изменение параметра W может характеризовать химическое окружение в месте аннигиляции. Анализ S и W параметров позволяет делать выводы также о типе дефектов, преобладающих в материале [82]. В некоторых случаях, значения S -параметра могут быть использованы для расчета концентрации дефектов материале [83]. Применение схемы совпадений в ДУАЛ при анализе высокоимпульсной части спектра позволяет определять химический состав в месте аннигиляции позитронов. Поэтому спектрометрия доплеровского уширения аннигиляционной линии с использованием схемы совпадений широко используется для идентификации дефектов в различных сплавах, а также для характеристики небольшого количества включений.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Пробоподготовка

Прямоугольные образцы размером $20 \times 20 \times 1$ мм были вырезаны из сплава Zr–1Nb. Средняя шероховатость образцов после шлифовки и полировки составляла $R_a=0,058\pm0,005$ мкм по результатам АСМ. Затем образцы промывались спиртом и помещались в вакуумную камеру. ПИИИ титана в сплав циркония Zr–1Nb осуществлялась на установке «Радуга-Спектр». Первоначально образцы подвергались ионной очистке в плазме аргона, полученной из плазмы тлеющего разряда. Формирование потока ионов на поверхность образцов осуществлялось вакуумно-дуговым источником. На образцы подавался коротко-импульсный высокочастотный потенциал напряжения смещения. Имплантацию титана в цирконий Zr–1Nb проводили в режиме активной фильтрации плазменного потока. Давление в вакуумной камере было $1,5 \times 10^{-3}$ Па.

Для удаления с поверхности окислов и органических примесей образцы прошли отчистку в плазме аргона тлеющего разряда при напряжении 1500 В в течение 3 мин. Затем проводили ПИИИ титана. Чистота титанового катода составляла 99,99%. Частота следования импульсов – 100 кГц, длительность импульса – 5 мкс. Максимальный ток в импульсе $J = 6,5 \text{ mA cm}^{-2}$. При данных значениях частоты импульсов и их длительности наблюдается наименьшее количество микрокапельной фракции прошедшей плазменный фильтр [84]. В таблице 3.1 представлены параметры ПИИИ титана в Zr–1Nb.

Таблица 3.1 – Параметры ПИИИ титана в сплав циркония Zr–1Nb

Ток дуги, А	Давление (Ar), Па	Напряжение смещения, В	Время имплантации, мин
70	0,15	500	15
		1000	
		1500	
		1500	5
			15
			30

После имплантации титана образцы насыщались водородом на установке «GasReactionControllerLPB» (США). Насыщение Н осуществляли из атмосферы водорода при температуре 673 К, давлении водорода 2 атм. в течение 60 мин. Давление в камере перед насыщением $\sim 0,12$ Па. Выбор температуры насыщения водородом связан с температурой эксплуатации современных ВВЭР, которая может достигать 400 °С.

Никелевые покрытия осаждались путем магнетронного распыления постоянным током с использованием высокочистой никелевой мишени (99,99%) при следующих параметрах: мощность 2 кВт, давление аргона 0,11 Па, время осаждения 10 мин. Предварительно образцы прошли очистку в плазме аргона для удаления окислов с поверхности.

3.2. Морфология поверхности после ПИИИ титана в сплав Zr–1Nb

На рис. 3.1 и 3.2 изображена морфология поверхности Zr–1Nb после имплантации титана при увеличении $\times 2000$. Видно, что на поверхности присутствуют следы от полировки образцов и микрокапли сферической формы, диаметр которых не превышает 4 мкм. Микрокапли появляются в результате взрыва микроострия в катодном пятне вакуумно-дугового разряда [85].

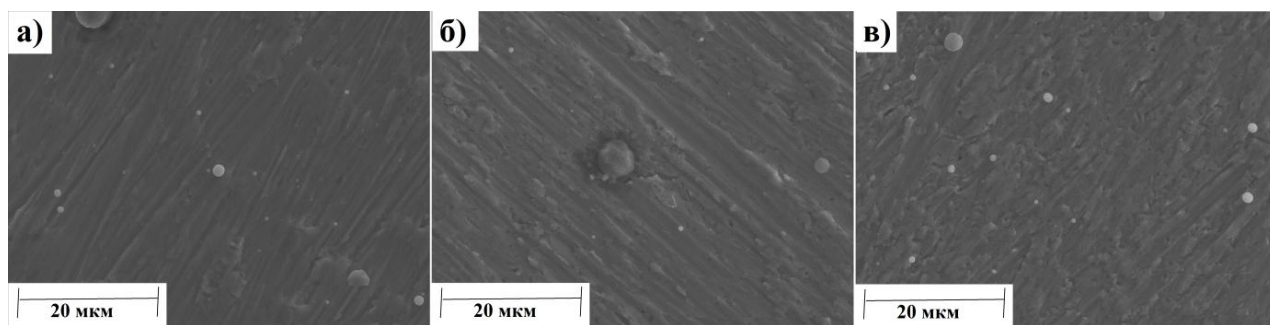


Рисунок 3.1 – СЭМ изображение поверхности Zr–1Nb после ПИИИ титана в течение 15 мин при напряжении смещения: 500 В (а), 1000 В (б), 1500 В (в)

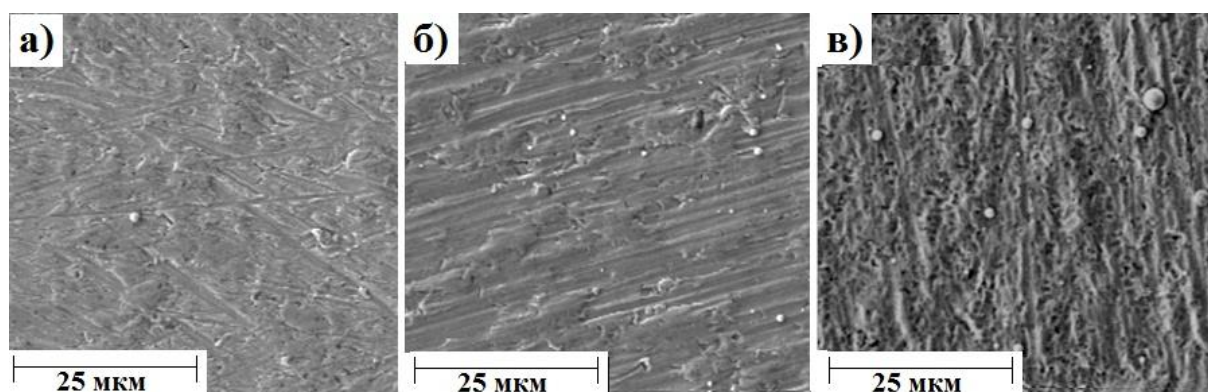


Рисунок 3.2 – СЭМ изображение поверхности Zr-1Nb после ПИИ титана при напряжении смещения 1500 В в течение: 5 мин (а), 15 мин (б), 30 мин (в)

На рис. 3.3 и 3.4 изображена морфология поверхности Zr-1Nb после имплантации титана при увеличении $\times 40000$. СЭМ изображения образцов с высоким разрешением показали, что микроструктура поверхности изменяется с увеличением напряжения смещения от относительно гладкой (рис. 3.3 а) до образования компактных агрегатов зерен со средним размером 50–100 нм при 1500 В (рис. 3.3 и 3.4 в). Аналогичные изменения наблюдаются в работе [86].

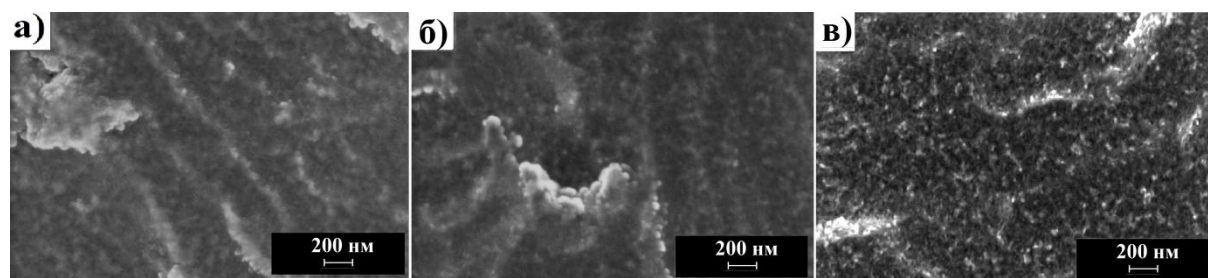


Рисунок 3.3 – СЭМ изображение поверхности Zr-1Nb после ПИИ титана в течение 15 мин при напряжении смещения: а) 500 В, б) 1000 В, в) 1500 В

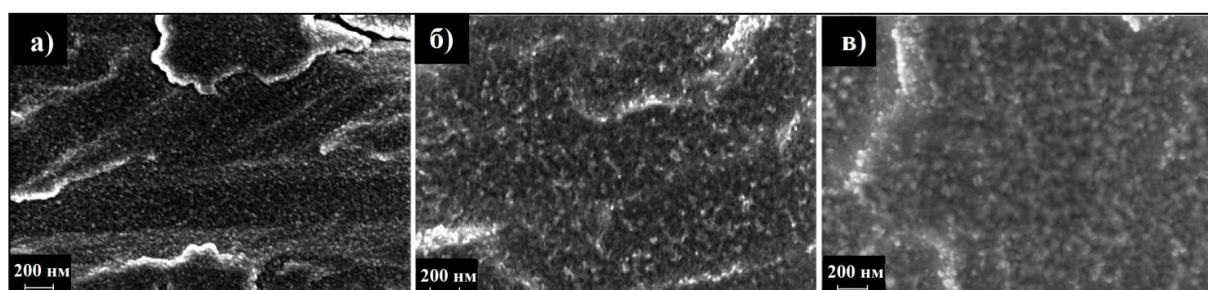


Рисунок 3.4 – СЭМ изображение поверхности Zr-1Nb после ПИИ титана при напряжении смещения 1500 В в течение: а) 5 мин, б) 15 мин, в) 30 мин

На рис. 3.5 и 3.6 представлено фазовое изображение, которое более детально отображает изменение морфологии поверхности по сравнению с

"топографическим изображением" [87, 88]. Формирование фазового изображения на АСМ связано с фазовой задержкой между сигналом, который приводит в движение колебания кантиливера, и выходным сигналом колебаний кантиливера. Область сканирования составляла 1×1 мкм. Данные результаты подтверждают образование структурных агрегатов зерен после имплантации титана. Интенсивная ионная бомбардировка поверхности и процессы распыления подложки при напряжении смещения 1500 В приводят к образованию наноразмерных зерен.

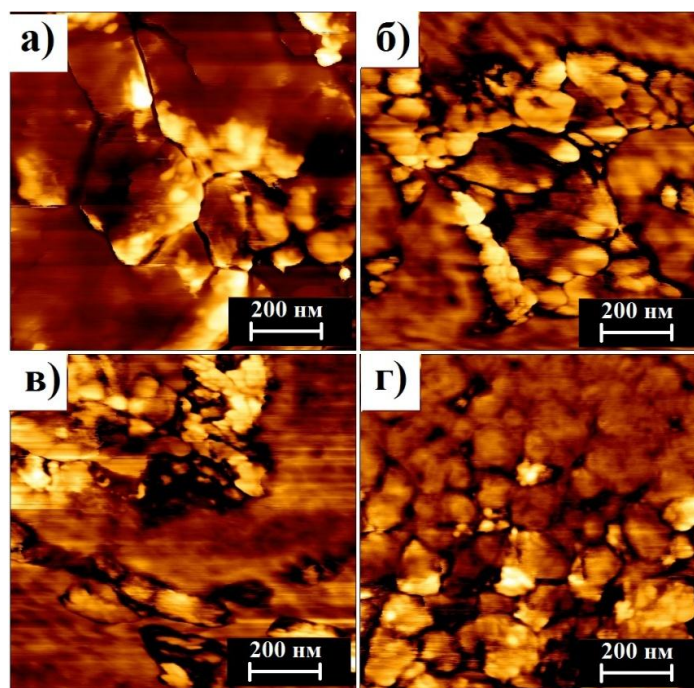


Рисунок 3.5 – Изображение фазового контраста Zr-1Nb до и после ПИИИ в течение 15 мин при импульсном смещении: а) исходный образец, б) 500 В, в) 1000 В, г) 1500 В

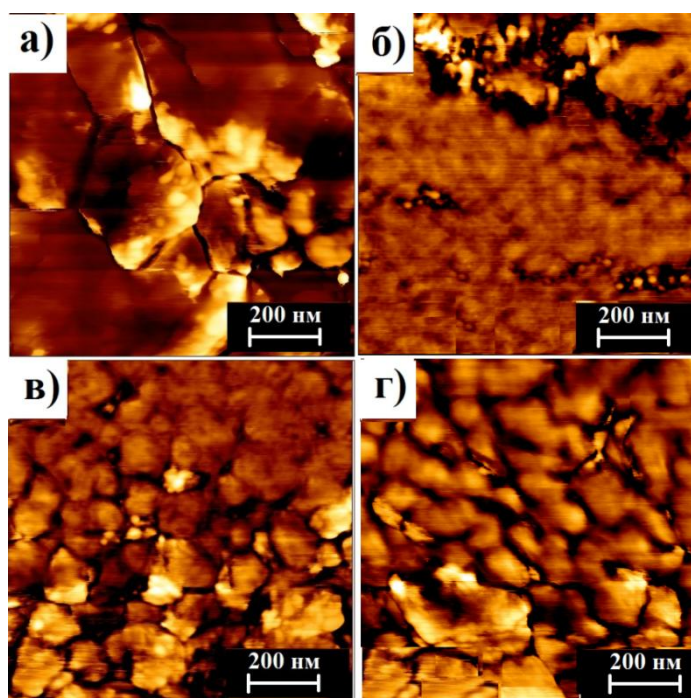


Рисунок 3.6 – Изображение фазового контраста Zr-1Nb до и после ПИИИ при импульсном смещении 1500 В в течение: а) исходный образец, б) 5 мин, в) 15 мин, г) 30 мин

Изменение шероховатости поверхности после взаимодействия ионов титана в процессе имплантации определяли с помощью программного обеспечения JPKSPM при обработке АСМ результатов. Распределение шероховатости поверхности и параметров шероховатости представлены в таблице 3.2. Образцы прошли очистку в аргоновой плазме до ПИИИ. Значения шероховатости также были измерены после ионной очистки исходного образца, с целью рассмотреть влияние обработки ионами аргона на морфологию поверхности. Результаты показали, что средняя шероховатость поверхности уменьшается после очистки ионами аргона и увеличивается после ПИИИ титана с увеличением напряжения смещения и времени имплантации титана. Возрастание шероховатости поверхности приводит к увеличению эффективной площади поверхности взаимодействия циркония с водородом, что в свою очередь повышает интенсивность поглощения водорода. Наибольшая шероховатость поверхности наблюдается у образца при напряжении смещения 1500 В в течение 30 мин.

Таблица 3.2 – Средняя арифметическая шероховатость Zr–1Nb до и после имплантации титана

Образец	R_a , нм	R_q , нм
Исходный	60	76
Исходный (Ar)	58	73
15 мин 500 В	65	80
15 мин 1000 В	66	81
15 мин 1500 В	73	89
5 мин 1500 В	57	67
30 мин 1500 В	98	145

3.3. Насыщение водородом сплава Zr–1Nb после ПИИИ титана

Одновременно при насыщении водородом исследовались сорбционные характеристик образцов до и после ПИИИ титана в сплав циркония Zr–1Nb. На рисунке 3.7 и 3.8 представлены сорбционные кривые водорода, показывающие интенсивность процесса насыщения водородом. Снижение сорбции водорода по сравнению с исходным сплавом Zr–1Nb наблюдается практически у всех образцов после модификации поверхности титаном за исключением образца с режимом имплантации 5 мин 1500 В.

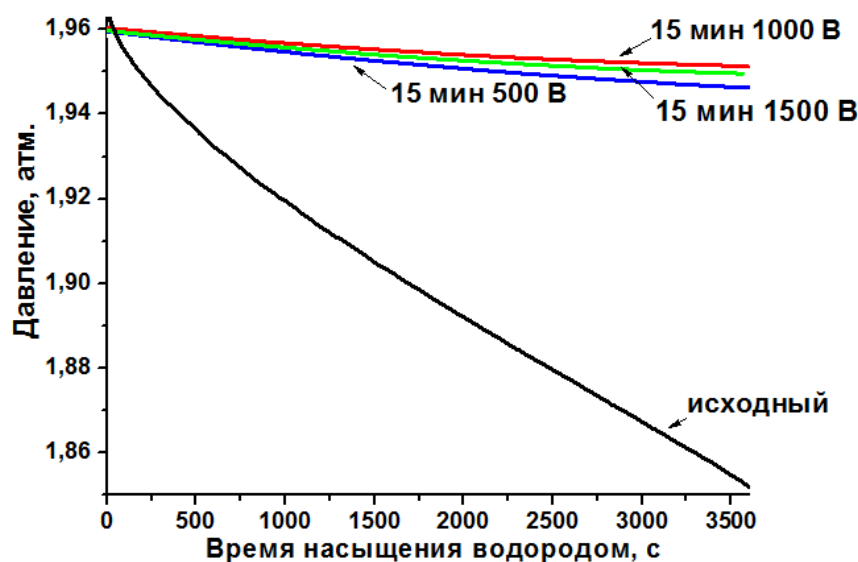


Рисунок 3.7 – Сорбционные кривые Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом: исходный образец и имплантированные при смещении напряжения 500, 1000 и 1500 В в течение 15 мин

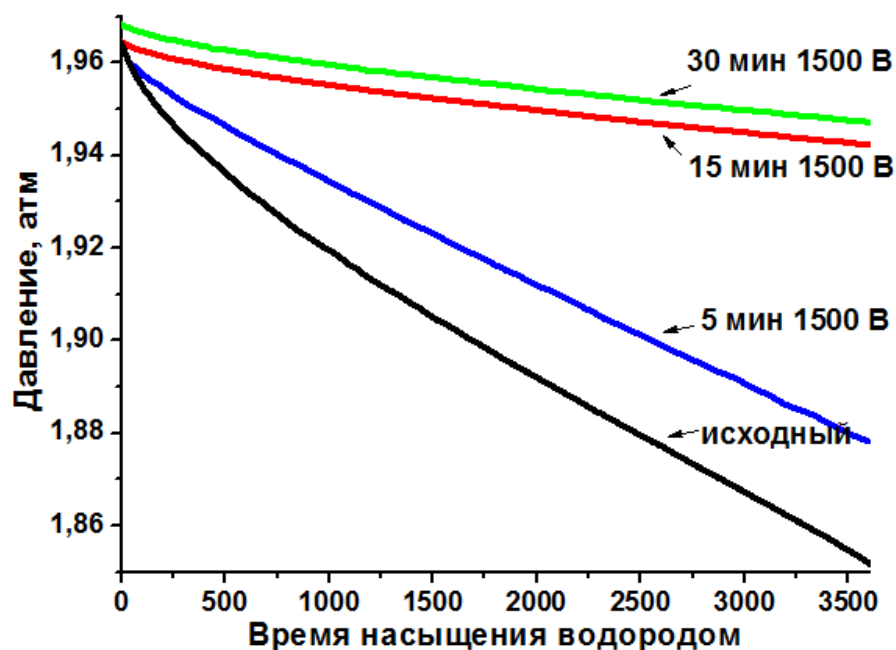


Рисунок 3.8 – Сорбционные кривые Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом: исходный образец и имплантированные при смещении напряжения 1500 В в течение 5, 15 и 30 мин

Относительно низкая скорость сорбции водорода исходного циркония связана с наличием тонкой оксидной пленки на поверхности. В работах [89, 90] было показано, что предварительное полирование и травление увеличивает интенсивность сорбции водорода. Так как исходный образец находился в состоянии поставки, то, соответственно, на поверхности присутствует оксидный слой, который в свою очередь снижает сорбцию водорода.

При изменении потенциала смещения, подаваемого на образец, наблюдается снижение интенсивности сорбции водорода при 500 В и 1000 В и увеличение при 1500 В. В таблице 3.3 представлены результаты измерения концентрации Н после насыщения в течение 1 ч. при 400 °С.

Таблица 3.3 – Концентрация водорода в Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом

Образец	С _Н , ppm	Образец	С _Н , ppm
Исходный Zr	1110±30	Исходный Zr	1110±30
15 мин 500 В	260±12	5 мин 1500 В	1390±40
15 мин 1000В	215±10	15 мин 1500В	295±14
15 мин 1500 В	295±14	30 мин 1500 В	180±10

При варьировании времени имплантации наиболее интенсивное падение давления водорода в камере наблюдается у образца 5 мин 1500 В, значение концентрации водорода в котором составляет 1390 ± 40 ppm. При дальнейшем повышении времени до 15 и 30 мин сорбция Н снижается по сравнению с исходным образцом. Концентрация водорода в данных образцах составляет 295 ± 14 ppm (15 мин 1500 В) и 180 ± 10 ppm (30 мин 1500 В). Уменьшение содержания поглощенного Н может быть связано с изменениями в структуре циркония, увеличением количества дефектов при повышении времени имплантации и смещения напряжения, подаваемого на образец. Так же на поверхности Zr–1Nb возможно формирование оксидов ZrO_2 и TiO_2 , которые, как известно, являются хорошими диффузионными барьерами водорода [91–93].

3.4. Распределение элементов в сплаве Zr–1Nb после ПИИИ титана и насыщения водородом

На рис. 3.9 и 3.10 представлены профили распределения элементов в Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом. Из полученных результатов видно, что на поверхности образцов присутствует кислород. В исходном образце водород преимущественно распределен неравномерно по образцу, в основном в приповерхностной области. Данное распределение может быть связано с формированием тонкой окисной пленки.

После ПИИИ титана водород накапливается в модифицированном слое, также наблюдается снижение интенсивности сорбированного водорода с увеличением времени анализа. После ПИИИ при напряжении смещения 500 В образуется тонкая пленка титана (рис. 3.9б). Титан обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к водороду [91]. При напряжении смещения 1000 В 15 мин водород накапливается в модифицированном слое. При 1500 В 15 мин водород не диффундирует за пределы модифицированного слоя, несмотря на высокую шероховатость и относительно высокую концентрацию Н по сравнению с другими модифицированными образцами.

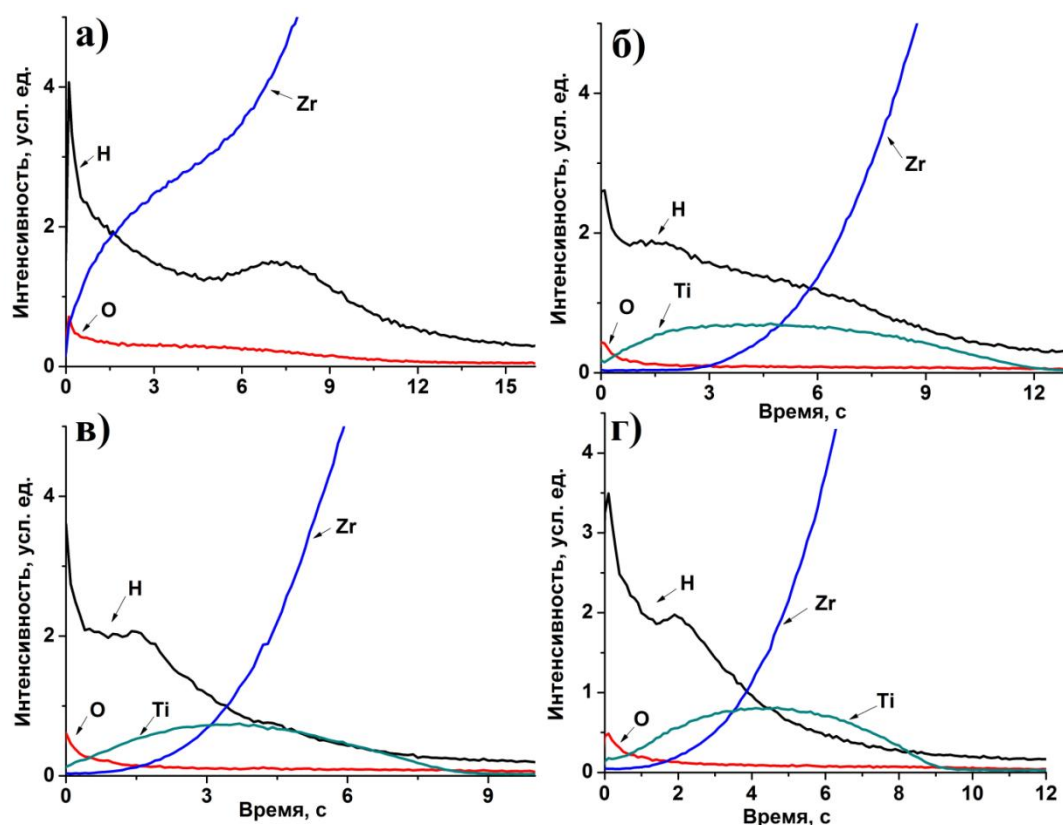


Рисунок 3.9 – Профили распределения элементов по глубине после насыщения водородом: а) исходный Zr–1Nb в состоянии поставки и после имплантации Ti в течение 15 мин при напряжении смещения: б) 500 В, в) 1000 В, г) 1500 В

Из распределения элементов в зависимости от времени имплантации (5–30 мин) при постоянном напряжении 1500 В (рис. 3.10) видно, что водород также преимущественно накапливается в модифицированном слое за исключением образца с временем имплантации 5 мин. В данном образце водород проходит через имплантированный слой и равномерно распределяется в образце.

При дальнейшем увеличении времени имплантации при 15 и 30 мин глубина проникновения водорода и его интенсивность снижаются по мере роста модифицированного слоя. У данных образцов также наблюдается наименьшее значение концентрации сорбированного Н.

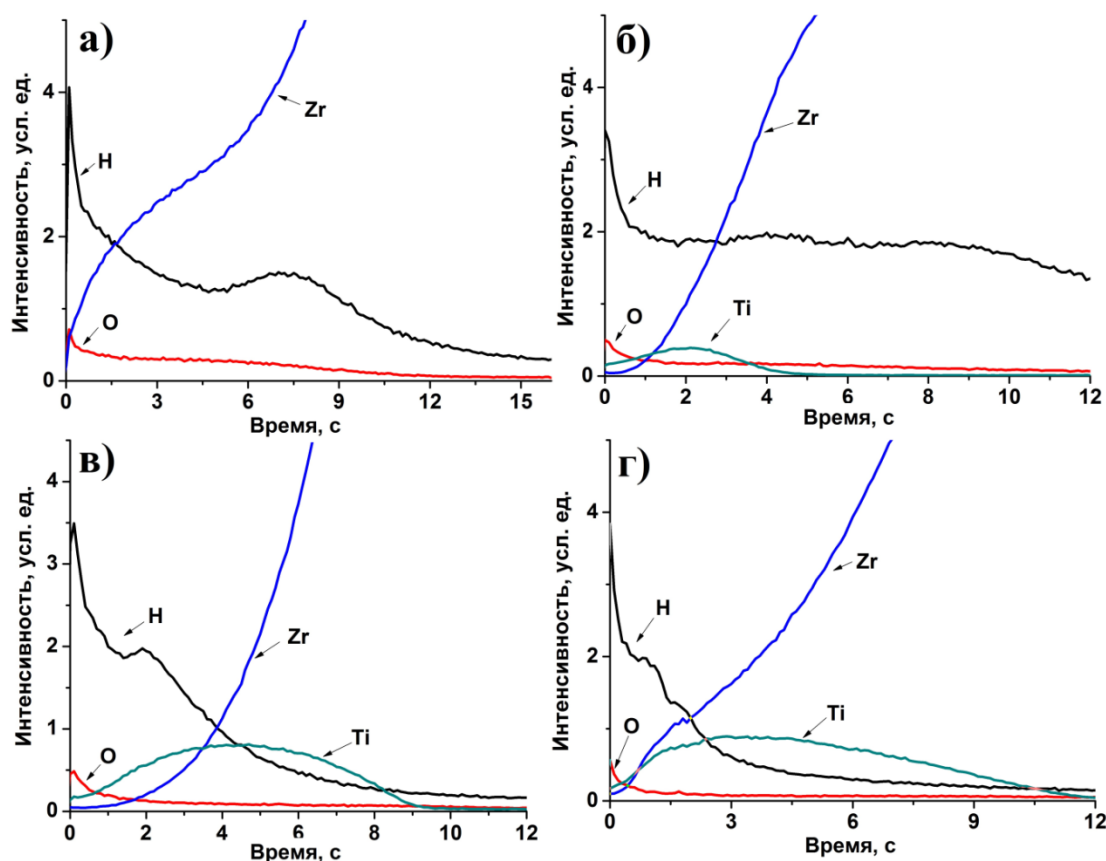


Рисунок 3.10 – Профили распределения элементов по глубине после насыщения водородом: а) исходный Zr–1Nb в состоянии поставки и после имплантации титана при напряжении смещения 1500 В в течение: б) 5 мин, в) 15 мин, г) 30 мин

Для всех образцов после ПИИИ распределение водорода преимущественно имеет тенденцию к снижению вдоль всего модифицированного слоя. Однако, при температуре наводороживания 400 °С и времени насыщения 1 час при медленном охлаждении (2–4 °С/мин) после насыщения водород должен перераспределяться равномерно по всему объему. Так в предыдущих работах по сплаву Zr–2,5Nb наблюдается равномерное распределение водорода в исходном образце при насыщении Zr–2,5Nb в течение 2 часов [84]. Однако после ПИИИ титана в Zr–2,5Nb в течение 15 мин при 1500 В водород, несмотря на более длительное насыщение, также распределен в приповерхностной области. Наблюдаемое неравномерное распределение водорода в имплантированном слое связано с изменением диффузии водорода, возможным образованием водородных «ловушек», образованных в результате изменения дефектной структуры модифицированной поверхности. Также изменение поведения водорода после ПИИИ титана

может быть вызвано образованием оксидов титана.

3.5. Энергодисперсионная спектроскопия поверхности Zr–1Nb до и после ПИИИ и насыщения водородом

ЭДС анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, площадь сканирования 60×80 мкм². Результаты исследования элементного состава образцов после ПИИИ титана и гидрирования представлены в таблице 3.4. Из результатов видно, что в приповерхностном слое содержатся О, Ar, Ti и Zr. С увеличением напряжения смещения количество титана уменьшается, при этом содержание кислорода возрастает в результате его "захвата" из остаточной вакуумной атмосферы. Наличие TiO₂ и ZrO₂ после имплантации титана в цирконий было показано в [21]. Цирконий очень быстро окисляется на воздухе (ZrO₂), при этом скорость окисления зависит от температуры поверхности [94].

Таблица 3.4 – ЭДС анализ Zr–1Nb после имплантации титана и насыщения водородом (ускоряющее напряжение 20 кВ)

	После ПИИИ			После насыщения водородом			
	500 В, масс.%	1000 В, масс.%	1500 В, масс.%	500 В, масс.%	1000 В, масс.%	1500 В, масс.%	Zr
O	1,8±0,50	2,60±0,70	2,70±0,60	5,99±1,02	6,70±1,40	9,10 ±1,20	17,00 ±3,00
Ar	0,47±0,05	0,45±0,05	0,46±0,05	0,32±0,04	0,34±0,05	0,22 ±0,03	
Ti	15,6±0,50	12,40±0,40	3,11±0,12	16,40±0,50	8,80±0,30	6,29 ±0,16	
Zr	82±3,00	85,00±3,00	94,00±4,00	77,00±3,00	84,0±3,00	86,00 ±3,00	83,00 ±3,00

Результаты исследования морфологии образцов после насыщения водородом показали, что после гидрирования присутствуют темные (точка 1) и светлые (точка 2) области на модифицированных поверхностях (рис. 3.11). Результаты элементного анализа этих областей приведены в таблице 3.5. Из данной таблицы видно, что концентрация кислорода в темных областях, выше,

чем в светлых. В светлых областях кислород остается на том же уровне для всех напряжений смещения. Очевидно в этих «точках» имеются соединения склонные к большему захвату О чем цирконий.

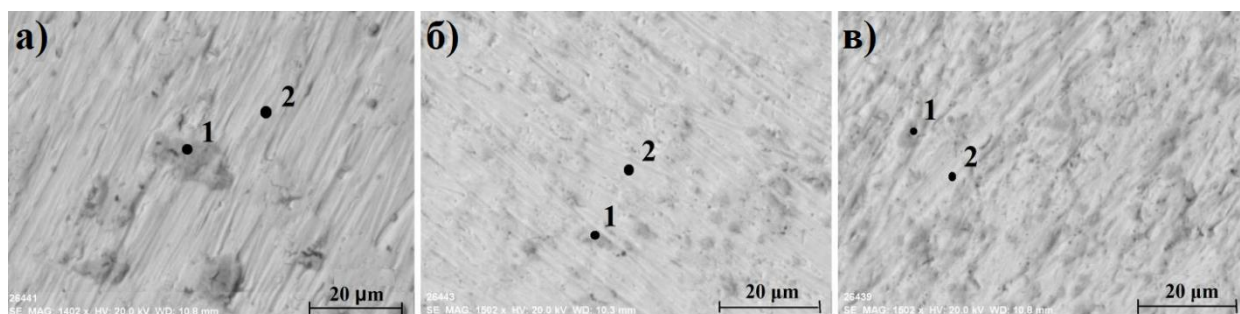


Рисунок 3.11 – СЭМ изображение точек ЭДС анализа Zr–1Nb после ПИИИ и насыщения водородом: а) 500 В, б) 1000 В, в) 1500 В

Таблица 3.5 – ЭДС анализ Zr–1Nb после ПИИИ титана и насыщения водородом (ускоряющее напряжение 20 кВ)

Элем енты	500 В, масс.% (точка 1)	1000 В, масс.% (точка 1)	1500 В, масс.% (точка 1)	500 В, масс.% (точка 2)	1000 В, масс.% (точка 2)	1500 В, масс.% (точка 2)
О	12,0±2,00	17,00±3,00	18,00±3,00	5,19±1,07	5,31±1,01	4,90±0,80
Ar	0,43±0,05	0,42±0,05	0,24±0,04	0,34±0,04	0,42±0,04	0,31±0,04
Ti	18,70±0,50	11,10±0,30	5,90±0,20	17,10±0,50	9,80±0,30	5,65±0,18
Zr	69,00±2,00	71,00±2,00	76,00±3,00	77,00±3,00	85,0 ±3,00	89,00±3,00

3.6. Рентгеноструктурный анализ Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом

На рис. 3.12 и 3.13 представлены рентгенограммы образцов до и после насыщения водородом. После ПИИИ титана до наводораживания обнаружены фазы α -Zr. Фазы α -Ti обнаружены только при имплантации в течение 15 мин при 500 В. Из результатов распределения элементов (рис. 3.9б) видно, что в данном образце на поверхности образуется тонкий слой титана.

Фазы α -Ti не обнаружены в других образцах, возможно, из-за того, что титан находится в растворенном состоянии или чувствительность прибора не позволяет определить титан с полученными концентрациями в модифицированных образцах при данных режимах имплантации, несмотря на

малоугловой режим съемки рентгенограмм (метод скользящего пучка).

После насыщения водородом в исходном образце Zr-1Nb и модифицированном в течение 5 мин при 1500 В обнаружены фазы гидроксида δ -Zr. Концентрация водорода в данных образцах наибольшая.

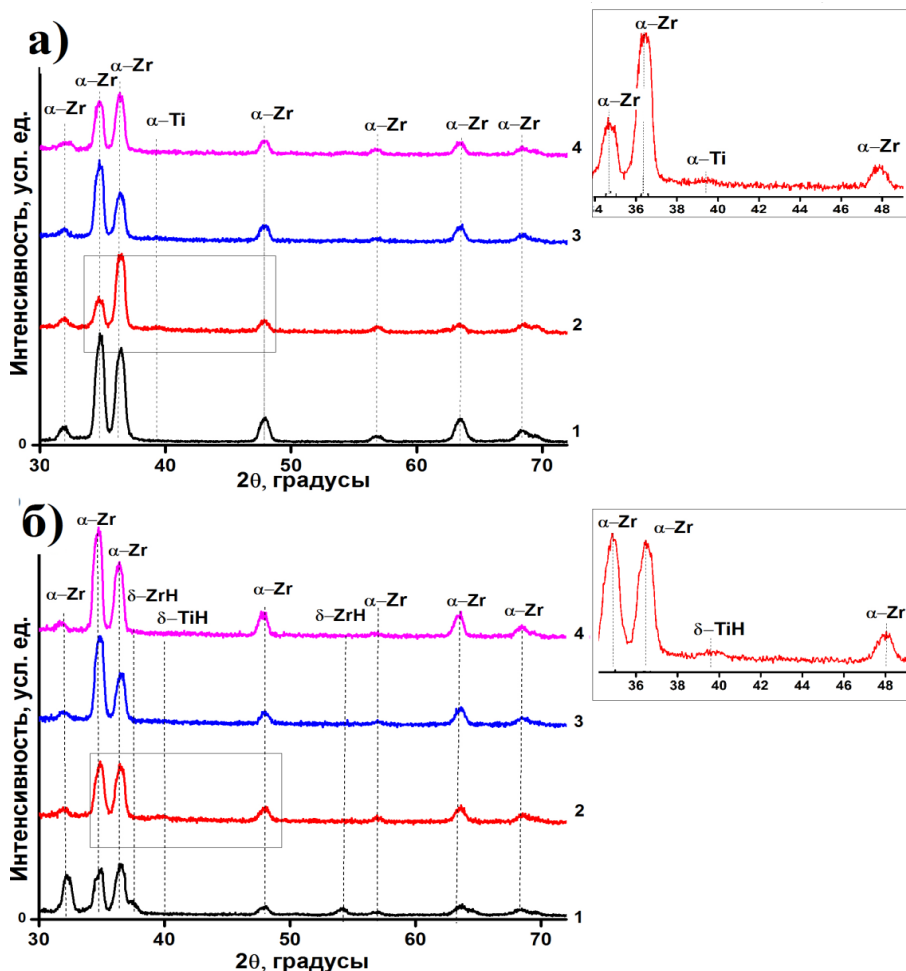


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы до (а) и после насыщения водородом (б): 1 – исходный образец, 2 – модифицированный при 500 В, 3 – модифицированный при 1000 В, 4 – модифицированный при 1500 В в течение 15 мин

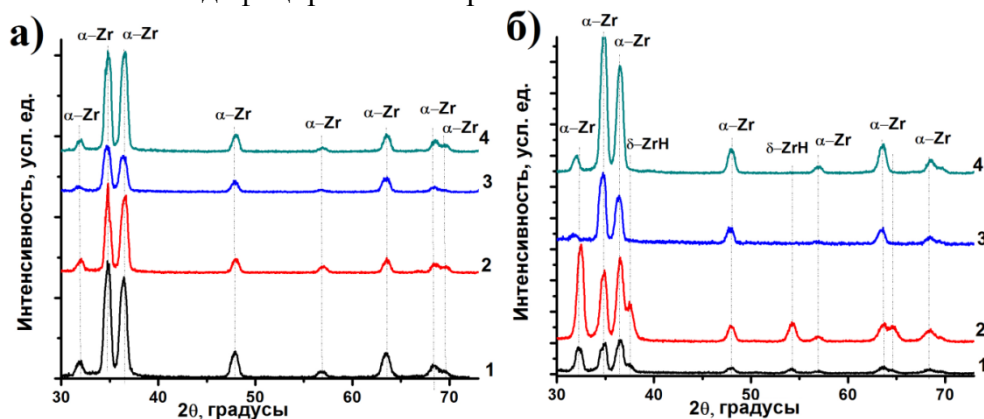


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы до (а) и после насыщения водородом (б): 1 – исходный образец, 2 – модифицированный в течение 5 мин при 1500 В, 3 – модифицированный в течение 15 мин при 1500 В, 4 – модифицированный в течение 30 мин при 1500 В

В таблице 3.6 и 3.7 представлены результаты содержания фазы, отношение параметров решетки c/a , а также концентрация H. После имплантации титана при разном напряжении смещения и разном времени имплантации до насыщения водородом наблюдается изменение отношения интенсивностей рефлексов α -Zr. Это свидетельствует об изменении параметров кристаллической решетки, появлении микронапряжения, связанных с интенсивной бомбардировкой кристаллической решетки ионами титана.

Таблица 3.6 – Содержание фаз, концентрации водорода и параметры решетки образцов до и после ПИИИ титана в течение 15 мин и насыщения водородом

№	До насыщения водородом			После насыщения водородом			
	Фаза	Содержание фаз, %	c/a	Фаза	Содержание фаз, %	C_H , ppm	c/a
Zr	Zr (ГПУ)	100	1,590	Zr (ГПУ)	76,8	1110	1,597
				ZrH _{1.66} (ГПУ)	23,2	±30	–
500 В	Zr (ГПУ)	93,8	1,591	Zr (ГПУ)	94,0	260	1,596
	Ti (ГПУ)	6,2	1,522	TiH ₂ (ГЦК)	6,0	±12	–
1000 В	Zr (ГПУ)	100	1,593	Zr (ГПУ)	100	215 ±10	1,593
1500 В	Zr (ГПУ)	100	1,593	Zr (ГПУ)	100	295 ±14	1,593

Таблица 3.7 – Содержание фаз и параметры решетки сплава циркония Zr-1Nb до и после ПИИИ титана при напряжении смещения 1 500 В

Образец	До насыщения водородом			После насыщения водородом			
	Фаза	Содержание фаз, %	c/a	Фаза	Содержание фаз, %	C_H , ppm	c/a
Zr	α -Zr	100	1,590	Zr (ГПУ)	76,8	1110	1,597
				ZrH _{1.66} (ГЦК)	23,2	±30	–
5 мин	α -Zr	100	1,595	Zr (ГПУ)	39,4	1390	1,595
				ZrH _{1.66} (ГЦК)	60,6	±40	–
15 мин	α -Zr	100	1,593	Zr (ГПУ)	100	295±14	1,593
30 мин	α -Zr	100	1,593	Zr (ГПУ)	100	180±10	1,593

Увеличение отношения с/а прослеживается после насыщения водородом у исходного и модифицированных образцов в течение 15 мин при 500 В, в то время как отношение с/а не изменяется у остальных образцов после ПИИИ титана. Это свидетельствует о влиянии ПИИИ титана на расположение водорода в кристаллической решетке. Термическая растворимость водорода в α -Zr при комнатной температуре не превышает 1 ppm [95]. Таким образом, отсутствие каких-либо гидридов в образцах циркония после насыщения водородом может быть связано с наличием бета-стабилизирующих легирующих элементов, таких как Nb и имплантированный титан. Термическая растворимость водорода в ОЦК β -фазы значительно выше, чем в ГЦК α -фазы, поэтому водород находится в междоузлиях остаточной β -фазы [96]. Решетки α -Zr имеет два типа междоузлий: четырехгранные с радиусом 0,0352 нм и октапory с радиусом 0,0656 нм. Водород может занимать только октапory, так как радиус атома водорода составляет 0,053 нм. Когда водород заполняет междоузлия, происходит искажение решетки и увеличение с/а [97, 98], это наблюдается у исходного и модифицированного образца в течение 15 мин при 500 В. Кроме того, гидрид δ -Zr и гидрид титана обнаружены после гидрирования исходного и модифицированного образцов при напряжении 500 В в течение 15 мин. В образце модифицированном при напряжении 1500 В в течение 5 мин обнаружен гидрид δ -Zr. Образование гидридов δ -Zr может привести к ухудшению механических свойств циркониевого сплава.

Из результатов РСА следует, что при относительно низком напряжении смещения (500 В) цирконий в большей мере подвержен проникновению водорода из-за образования пленки титана на поверхности, которая активно сорбирует водород. После насыщения при 500 В образуются хрупкие гидриды титана и наблюдается искажение кристаллической решетки α -циркония, при этом концентрация водорода составляет 260 ppm. В образцах 1000 В и 1500 В при времени имплантации 15 мин и 1500 В 30 мин, концентрация водорода в которых 215 ppm, 295 ppm и 180 ppm соответственно, искажения кристаллической решетки после насыщения H отсутствуют, несмотря на то, что

концентрация водорода отличается не столь значительно от образца с потенциалом смещения 500 В. Отсутствие искажений кристаллической решетки и гидридов после насыщения водородом свидетельствует о том, что водород при имплантации 1000 В и 1500 В в течение 15 мин и 1500 В 30 мин находится в растворенном состоянии в результате образования дефектов или концентрация гидридов настолько мала, что разрешение прибора не позволяет их зарегистрировать. Это свидетельствует о хороших защитных свойствах модифицированного слоя.

Работы [99–101] показали сильное улавливание водорода дефектами после имплантации. Имплантация титана в сплав циркония приводит к изменению микроструктуры и возможному преимущественному улавливанию водорода дефектами, образующимися после имплантации титана [102–104]. Количество дефектов в процессе ПИИИ уменьшается с увеличением глубины материала. Таким образом, тенденция к снижению распределения Н по глубине можно объяснить с точки зрения предпочтительного накопления водорода дефектами, образующимися после ПИИИ.

3.7. Валентность элементов на поверхности до и после ПИИИ титана в Zr–1Nb

На рис. 3.14 представлены спектры РФЭС линий Ti2p, Zr3d и O1s до и после насыщения водородом Zr–1Nb при 1500 В 15 мин. Из-за очень сложной структуры окружения титана сигналы Ti 2p_{1/2} и Ti 2p_{3/2} перекрывают друг друга. Таким образом, обе линии Ti 2p_{1/2} и Ti 2p_{3/2} были совмещены. Спектр Ti 2p состоял из суммы двух компонентов: Ti⁴⁺ (TiO₂) и Ti³⁺ (Ti₂O₃). Следует отметить, что концентрация фазы Ti₂O₃ была настолько мала, что совпадала с более сильной линией Ti 2p_{3/2}. Из-за высокого коэффициента относительной чувствительности и сильного отношения сигнал/шум для Ti 2p^{3/2} представлены только результаты подгонки Ti 2p^{3/2}. Подгонка кривой Ti 2p показала, что после гидрирования TiO₂ восстанавливается до Ti³⁺ (Ti₂O₃) и Ti²⁺. В таблице 3.8 представлено процентное содержание Ti, вычисленное для Ti 2p_{3/2} до и после

ПИИИ титана. Концентрация Ti^{4+} уменьшилась с 92% до 56%. Кислород связан с Zr, а также с Ti после ПИИИ в форме оксидов TiO_2 или Ti_2O_3 . В цирконии в состоянии поставки обнаружен только ZrO_2 .

Из результатов подгонки O1s спектров РФЭС следует, что в основном присутствуют оксиды TiO_2 и Ti_2O_3 . Энергия связи кислорода почти одинакова в обоих оксидах (около 530,7 эВ), поэтому невозможно отличить количество атомов O, связанных со структурами TiO_2 или Ti_2O_3 . Вклад кислорода при более высоких энергиях связи (532,5 и 533,2 эВ) соответствует средам C=O/SiO₂ и C-O, соответственно.

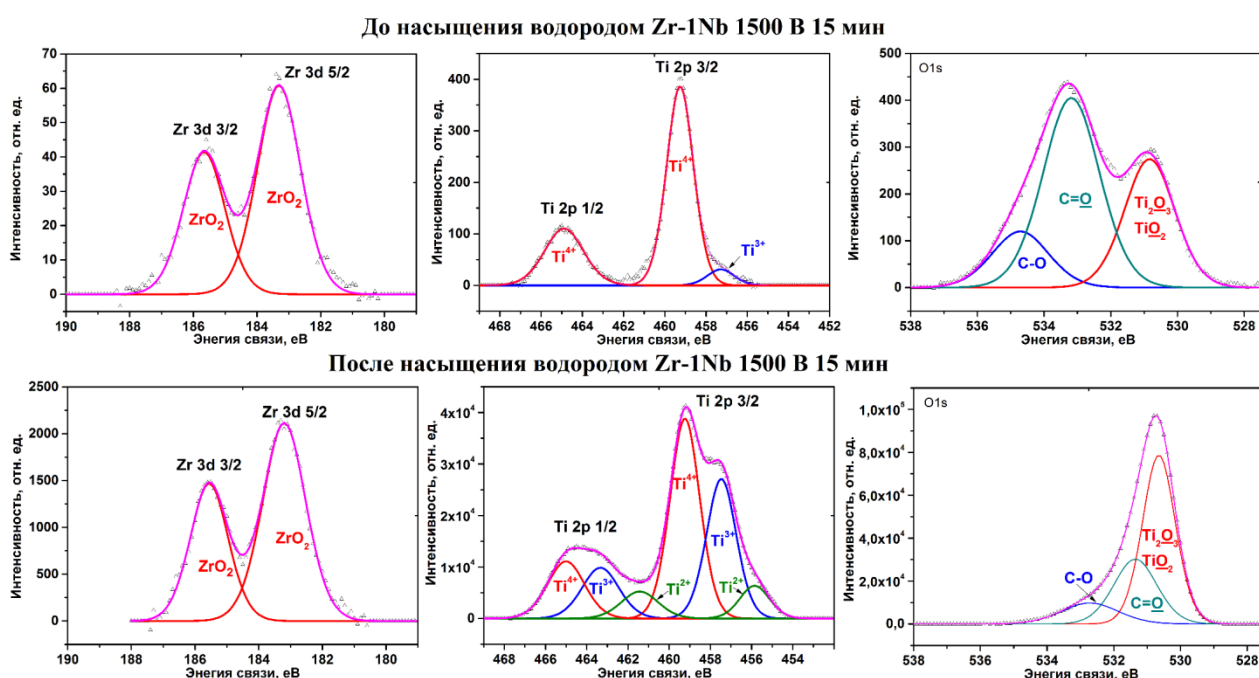


Рисунок 3.14 – Спектры РФЭС линий Ti2p, Zr3d и O1s до и после насыщения водородом Zr-1Nb 1500 В 15 мин

Таблица 3.8 – Процентное содержание Ti, вычисленное для Ti2p 3/2

1500 В 15 мин	Ti^{4+} (E=459,0±0,2 эВ)	Ti^{3+} (E =457,5±0,1 эВ)	Ti^{2+} (E =456,0±0,1 эВ)
До наводораживания	92%	8%	0%
После наводораживания	56%	36%	8%

Образование TiO_2 после имплантации титана в циркониевые сплавы наблюдается также в работе [105]. Существует два способа образования Ti^{3+} из Ti^{4+} . Один из них заключается в том, что ион Ti^{4+} получает фотоэлектрон. Другой, в потере кислорода с поверхности TiO_2 при отжиге в вакууме, термической обработке в восстанавливающей среде (H_2 , CO) или в процессе

бомбардировки электронным пучком, нейтронами или при воздействии гамма-излучения [106]. В результате ионы Ti^{4+} получают электроны из газов-восстановителей или кислорода, входящего в состав стехиометрического TiO_2 .

В [107] предполагается, что взаимодействие между H_2 и TiO_2 проходит в несколько этапов. Во-первых, водород взаимодействует с адсорбированным кислородом на поверхности TiO_2 при температуре ниже 300 °С. На второй стадии, когда температура выше 300 °С, электроны переносятся от атомов H к атомам O в решетке TiO_2 . Затем происходит образование кислородных вакансий при объединении O с H в форме H_2O . Реакция данного процесса имеет следующий вид [106]:



Таким образом, образование Ti_2O_3 может уменьшить адсорбцию водорода, диффундирующего в образец, на поверхности, а также повлиять на процесс оксидирования циркония.

Известно, что в процессе роста оксидной пленки на поверхности циркониевых изделий изначально образуется тетрагональная фаза оксида циркония $t-ZrO_2$. Однако она имеет низкую стабильность. В результате $t-ZrO_2$ трансформируется в моноклинный $m-ZrO_2$. По мере роста оксидной пленки количество дефектов на поверхности увеличивается. При достижении внутренних напряжений некоторого критического значения, оксидная пленка растрескивается, и новый кислород может легко проникать в матрицу и вступать в реакцию с цирконием. Наличие титана внутри циркония может повлиять на процесс окисления. Так тетрагональный или кубический ZrO_2 может быть стабилизирован при комнатной температуре путем добавления оксидов, имеющих низкую валентность (Y_2O_3) с образованием анионпроводящих твердых растворов в присутствии кислородных вакансий [108–110]. Таким образом, добавление титана может стабилизировать ZrO_2 при образовании Ti_2O_3 в процессе наводороживания. Более подробно механизм стабилизации циркония рассмотрен в [111–117].

3.8. Насыщение водородом сплава Zr–1Nb после ПИИИ титана и напыления никеля

Результаты ЭДС анализа показали, что на поверхности наблюдается образование оксидов. Причем окисление поверхности при насыщении водородом неравномерное. Из результатов РФЭС анализа следует, что на поверхности циркония Zr–1Nb после ПИИИ титана образуются как оксиды циркония, так и оксиды титана. Гидрирование циркониевых сплавов зависит от оксидов, образующихся на поверхности. Отсутствие оксидов значительно увеличивает диффузию водорода [118, 119]. В [120] установлено, что абсорбция водорода технически чистого титанового сплава значительно выше при ионном травлении и осаждении никелевого покрытия из-за отсутствия оксидов на поверхности и его высоких каталитических свойств. Поэтому для исследования влияния на сорбцию водорода оксидов титана, циркония и модифицированного слоя, образованного после имплантации титана, напылялся тонкий слой никеля.

Никелевые покрытия осаждались путем магнетронного распыления постоянным током с использованием высокочистой никелевой мишени (99,99%) при следующих параметрах: мощность 2 кВт, давление аргона 0,11 Па, время осаждения 10 мин. Предварительно образцы прошли очистку в плазме аргона для удаления оксидов с поверхности.

На рис. 3.15 представлены сорбционные кривые водорода, показывающие интенсивность процесса насыщения водородом до и после ПИИИ титана и напыления никеля. После напыления Ni наблюдается более интенсивное снижение давления водорода в камере по сравнению с образцами до и после ПИИИ титана без никелевого слоя на поверхности.

При рассмотрении сорбции образцов после напыления Ni видно, что гидрирование исходного образца Zr–1Nb интенсивнее, чем после имплантации титана. Измеренные концентрации водорода в образцах с Ni составляли 1650 ± 20 ppm и 2250 ± 50 ppm для имплантированного в течение 15 мин при 1500 В и исходного сплава Zr–1Nb в состоянии поставки. В таблице 3.9

представлены результаты измерения концентрации водорода после насыщения исходного Zr–1Nb и модифицированного при 1500 В в течение 15 мин до и после напыления никеля. Таким образом, оксиды ZrO_2 и TiO_2 , образующиеся на поверхности после ПИИИ, снижают сорбцию водорода циркониевыми сплавами. ПИИИ титана приводит к формированию модифицированного слоя, обладающего барьерными свойствами.

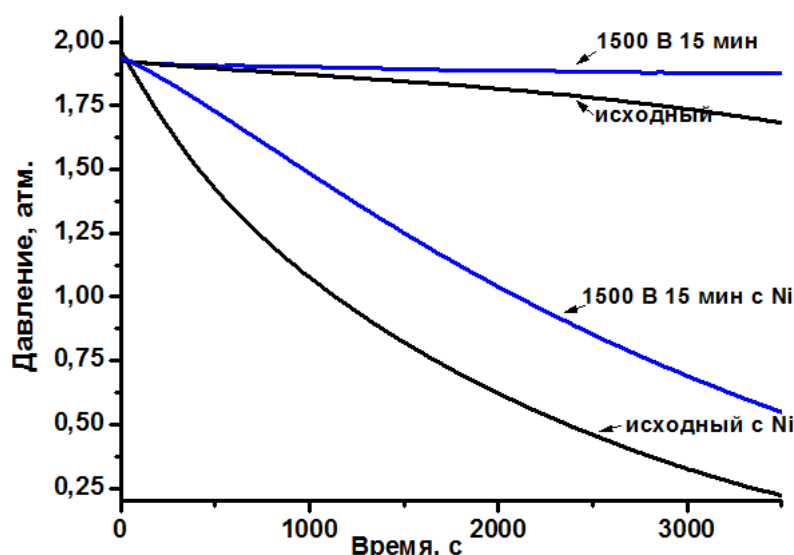


Рисунок 3.15 – Сорбционные кривые Zr–1Nb до и после ПИИИ титана при 1500 В 15 мин и напыления никеля

Таблица 3.9 – Концентрация водорода в Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом

Образец	C_H , ppm	Образец	C_H , ppm
Исходный Zr	1110 ± 30	Исходный Zr+Ni	2250 ± 50
15 мин 1500 В	295 ± 14	15 мин 1500 В+Ni	1650 ± 20

3.9. Исследование дефектной структуры Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом

На рис.3.16 представлена зависимость S- и W- параметров от энергии пучка позитронов, данные параметры реагируют на тип и концентрацию дефектов. Средняя глубина проникновения позитронов с максимальной энергией 35 кэВ составляет 1,7 мкм.

Исходные низкие значения S-параметров, характерные для всех образцов, соответствуют аннигиляции позитронов в приповерхностной области.

С увеличением энергии S-параметр достигает максимума при энергии позитронов 2 кэВ (глубина несколько нм) и остается практически постоянным при больших энергиях позитронов. Данное поведение кривых связано с высокой концентрацией дефектов в приповерхностной области.

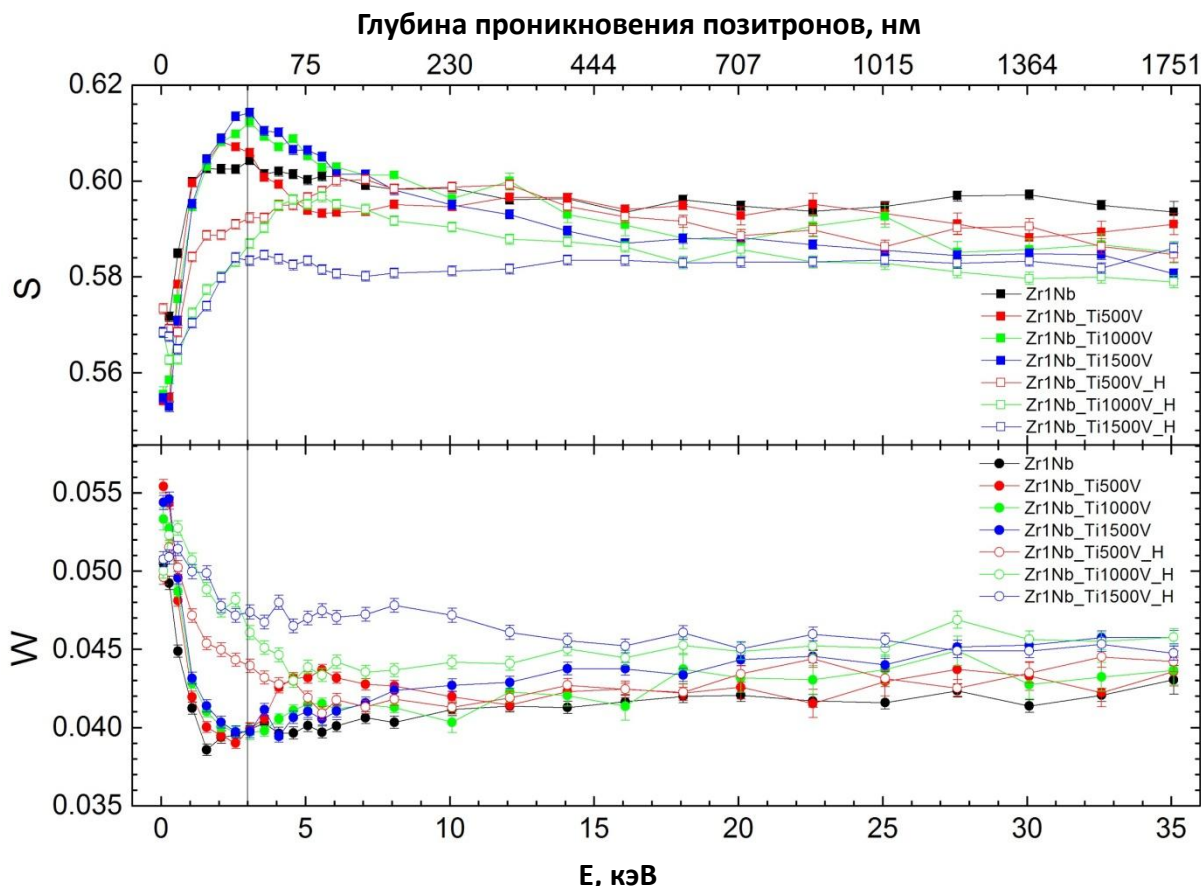


Рисунок 3.16 – Зависимость S- и W-параметров энергии позитронов в Zr–1Nb до и после имплантации и насыщения водородом

После имплантации титана наблюдается аннигиляция позитронов в легированной области. Диапазон этой области составляет ~80 нм для 500 В и ~250 нм для 1000 В и 1500 В. Концентрация дефектов немного увеличивается с увеличением импульсного напряжения смещения.

W-параметр чувствителен к химическому окружению в месте аннигиляции. После имплантации титана W-параметр в минимумах не изменился. Таким образом, если существуют после имплантации титана какие-либо металлические фазы, то они одинаковы для всех режимов имплантации.

На рис. 3.17 представлена зависимость S-параметра от W-параметра.

Данная зависимость определяет преобладающий тип дефектов в образцах. По изменению наклона прямой, соединяющей бездефектный образец и исследуемый, рассматривают изменение дефектной структуры [121].

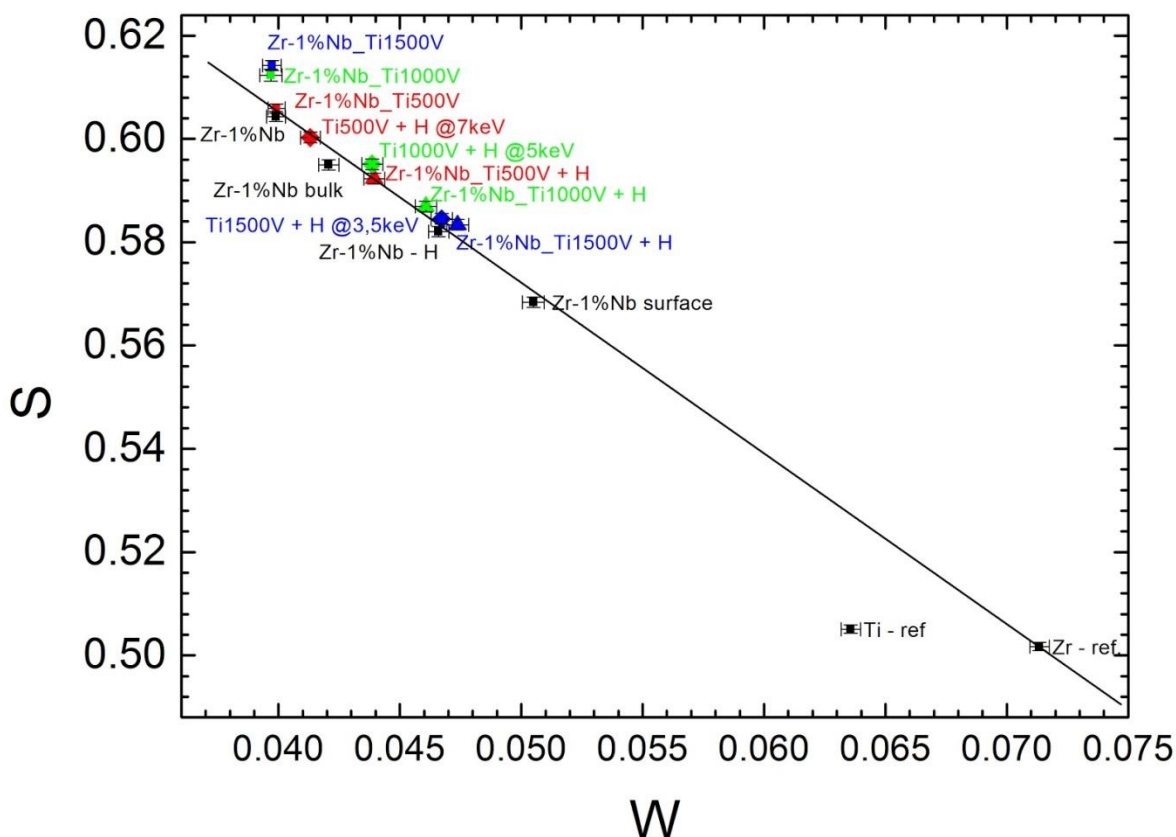


Рисунок 3.17 –S (W) зависимость для образцов Zr–1Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом

Значения S и W-параметров взяты при энергии позитронов 3 кэВ. Энергии 35 кэВ и 80 эВ выбраны для объемных и поверхностных значений. Из S-W зависимости видно, что при E=3кэВ в образце 500 В 15 мин точки совпадают с исходной линией циркония, в то время как после имплантации Ti при 1500 В и 1000 В в течение 15 мин значения смещены относительно образца 500 В 15 мин и Zr–1Nb в основном по оси S и почти не сдвинуты по оси W. Это говорит о том, что основной причиной данного сдвига является не химическое окружение дефектов, а увеличение концентрации дефектов или свободных объемов. В тоже время, глубина диффузии позитронов очень мала для всех этих образцов (ниже 10 нм) и при этом более или менее одинакова, так как все S(E) кривые перекрываются до E = 2–2,5 кэВ. Можно предположить, что

увеличивается только концентрация дефектов, без увеличения открытого объема (без образования вакансионных кластеров).

После насыщения водородом характерно снижение S-параметров. Это связано с уменьшением концентрации дефектов. Причем с увеличением напряжения смещения изменение S-параметра увеличивается. Наибольшее изменение $\sim 7\%$ наблюдается при 1500В 15 мин. При 1000В и 500В 15 мин изменения также видны, но менее выражены. Это свидетельствует об уменьшении количества открытых объемов в образце после обработки водородом. Это, возможно, связано с расположением атома водорода в ловушке внутри открытых объемов, что приводит к увеличению плотности электронов в этой области. Это, в свою очередь, уменьшает значение S-параметра [82]. В связи с тем, что концентрация дефектов выше в образцах с более высоким напряжением смещения, то, соответственно, захват водорода дефектами выше (значение S-параметра ниже). Водород проникает вглубь образцов на глубину ~ 400 нм. Изменение значения W-параметра после насыщения связано с образованием гидридных фаз.

Результаты ЭПА показали, что концентрации дефектов увеличивается с увеличением напряжения смещения. Полученные данные подтверждают гипотезу захвата водорода дефектами в приповерхностном слое, образуемыми в результате имплантации титана.

3.10. Обсуждение результатов влияния ПИИИ титана на сорбцию водорода в режиме активной фильтрации плазменного потока в Zr–1Nb

Результаты исследования показали, что при ПИИИ титана в сплав Zr–1Nb из плазмы вакуумного дугового источника при напряжениях смещения 0,5–1,5 кВ и при времени имплантации 5–30 мин наблюдается изменение морфологии поверхности от гладкой до шероховатой с образованием компактных агрегатов зерен при увеличении напряжения смещения и времени имплантации.

Толщина модифицированного слоя, состоящего из титана и циркония,

уменьшается с увеличением напряжения смещения от 500 до 1500 В при времени имплантации 15 мин и возрастает с увеличением времени имплантации от 5 до 30 мин при напряжении смещения 1500 В.

После насыщения образцов в течение 1 ч при температуре 400 °С обнаружено, что водород преимущественно распределен в модифицированном приповерхностном слое, содержащем титан. Интенсивность Н снижается по мере снижения интенсивности Ti по глубине. При измерении концентрации водорода в образцах после насыщения было также выявлено снижение количества водорода, диффундировавшего в образец. Так содержание Н составило в исходном цирконии $\sim 1110 \pm 30$ ppm, 15 мин 500 В $\sim 260 \pm 12$ ppm, 15 мин 1000 В $\sim 215 \pm 10$ ppm, 15 мин 1500 В $\sim 295 \pm 14$ ppm, 5 мин 1500 В $\sim 1390 \pm 40$ ppm и 30 мин 1500 В $\sim 180 \pm 10$ ppm.

Результаты РСА показали, что после насыщения водородом при низком напряжении смещения 500 В в течение 15 мин и времени имплантации 5 мин при 1500 В образуются гидриды δ -титана и δ -циркония, соответственно. При этом образование гидридов отсутствует после насыщения водородом при более высоких напряжениях смещения 1000 В и 1500 В в течение 15 мин и времени имплантации 15 и 30 мин при 1500 В. В исходном Zr–1Nb наблюдается образование гидридов, несмотря на то что водород распределен преимущественно в приповерхностной области.

Подобное поведение водорода возможно связано с изменением микроструктуры после имплантации титана и улавливанием водорода дефектами, которые повышают растворимость водорода в кристаллической решетке. Как известно, количество дефектов в процессе имплантации ионов уменьшается с увеличением глубины материала. Таким образом, тенденция к снижению распределения водорода по глубине можно объяснить с точки зрения предпочтительного накопления водорода в дефектах, образующихся после ПИИИ титана.

Уменьшение сорбции водорода также связано с образованием оксидов титана и циркония, являющимися хорошими диффузионными барьерами

водорода. Из результатов ЭДС анализа следует, что после насыщения водородом имплантированных образцов Zr–1Nb на поверхности увеличивается содержание кислорода, при чем окисление поверхности неравномерное. РФЭС анализ показал присутствие на поверхности Zr–1Nb ZrO_2 , а также TiO_2 и Ti_2O_3 при имплантации в течение 15 мин при 1500 В. После насыщения водородом модифицированного образца наблюдается изменение соотношения оксидов титана. Увеличивается содержание Ti_2O_3 , а также появляется оксид TiO .

Для исследования влияния оксидов титана, циркония и модифицированного титаном слоя на сорбцию водорода был напылен тонкий слой никеля на исходный образец и имплантированный при 1500 В в течение 15 мин. Никелевые покрытия осаждались путем магнетронного напыления. Результаты исследования показали, что отсутствие оксидов значительно увеличивает сорбцию H. Однако, интенсивность сорбции водорода модифицированного образца (1500 В 15 мин) ниже, чем у исходного Zr–1Nb в состоянии поставки. Измеренные концентрации H в образцах с никелевым покрытием на поверхности составляли 1650 ± 20 ppm и 2250 ± 50 ppm для имплантированного титаном (15 мин 1500 В) и исходного сплава Zr–1Nb. Таким образом, оксиды циркония и титана, образующиеся на поверхности после имплантации титана, снижают сорбцию водорода циркониевого сплава Zr–1Nb.

3.11. Основные выводы по влиянию ПИИИ титана на сорбцию водорода в сплав Zr–1Nb

В ходе проделанной работы по исследованию влияния ПИИИ титана в сплав циркония при имплантации в течение 15 мин при напряжении смещения 500–1500 В и в течение 5, 15 и 30 мин при напряжении смещения 1500 В можно сделать следующие выводы:

- При увеличении времени ПИИИ титана от 5 до 30 мин при напряжении смещения 1500 В толщина модифицированного слоя возрастает. При увеличении напряжения смещения от 500 до 1500 В, подаваемого на сплав Zr–1Nb в процессе ПИИИ, уменьшается толщина модифицированного слоя,

содержащего титан. Наблюдается формирование тонкой пленки α -Ti на поверхности сплава при напряжениях смещения 500 и 1000 В.

- ПИИИ титана в сплав Zr-1Nb приводит к формированию дефектов вакансионного типа в поверхностном слое толщиной ~ 80 нм (при 500 В) и ~ 400 нм (при 1500 В), концентрация которых увеличивается с увеличением прикладываемого напряжения смещения.

- После насыщения водородом при температуре 400 °С, модифицированного при напряжении смещения 1500 В в течение 15 мин сплава Zr-1Nb, наблюдается восстановление окисного приповерхностного слоя сопровождающееся увеличением концентрации оксидов Ti_2O_3 и TiO наряду со снижением концентрации оксидов TiO_2 .

- ПИИИ титана в сплав Zr-1Nb в течение 15 и 30 мин приводит к снижению скорости поглощения водорода и преимущественному захвату водорода модифицированным поверхностным слоем. Снижение скорости сорбции водорода обусловлено образованием оксидных соединений Zr и Ti на поверхности сплава, а также формированием барьерного модифицированного приповерхностного слоя.

- Градиентное распределение водорода в модифицированном слое сплава Zr-1Nb после наводороживания обусловлено захватом водорода дефектами вакансионного типа с образованием водород-вакансионных комплексов.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1. Предпроектный анализ

4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Продукт: технология создания модифицированного слоя, защищающего циркониевые изделия от водородного охрупчивания.

Целевой рынок: предприятия ядерной энергетики.

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

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

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности изделий	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
2. Энергоэкономичность	0,18	5	3	3	0,9	0,54	0,54
3. Надежность	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
4. Простота эксплуатации	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3
5. Помехоустойчивость	0,09	5	3	3	0,45	0,27	0,27
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,21
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35
3. Цена	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4
5. Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
6. Финансирование научной разработки	0,03	4	5	4	0,12	0,15	0,12
7. Срок выхода на рынок	0,04	5	4	4	0,2	1,16	0,16
8. Наличие сертификации разработки	0,06	4	5	4	0,24	0,3	0,24
Итого	1	62	52	46	4,84	3,81	3,44

4.1.3. SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта.

Таблица 4.2 –SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1.Заявленная энергоэффективность технологии. С2.Актуальность промышленной технологии. С3.Экологичность технологии. С4.Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С5.Наличие бюджетного финансирования. С6.Квалифицированный персонал.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1.Отсутствие тестирования технологии в реальных рабочих условиях Сл2.Отсутствие необходимого оборудования для проведения полного испытания опытного образца Сл3. Длительный срок тестирования опытного образца Сл.4. Высокие расходы на сырье и материалы, используемых при научном исследовании
Возможности: В1.Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Снижение расходов на сырье и материалы, используемые при научных исследованиях	СиВ: Разработка технологии модификации циркониевых изделий с целью оптимизации работы реактора, получения изделий с конкурентными преимуществами с оптимальной себестоимостью, высоким качеством.	СЛиВ: 1.Использование инновационной инфраструктуры ТПУ для тестирования технологии в реальных рабочих условиях 2.Приобретение необходимого оборудования для проведения испытаний опытного образца 4.Сокращение срока тестирования опытного образца 5. Детальная проработка эксперимента, с целью более эффективного использования оборудования и расходных материалов для снижения финансовых затрат
Угрозы: У1.Развитая конкуренция технологий производства У2.Введение дополнительных государственных требований к сертификации технологии	СВиУ: 1.Продвижение технологии с целью создания спроса 2.Создание конкурентных преимуществ готовой технологии 3.Сертификация и стандартизация технологии	СЛиУ: 1.Приобретения необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца 2. Продвижение технологии с целью создания спроса 3.Создание конкурентных преимуществ готовой технологии 4.Сертификация и стандартизация технологии

4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 4.3 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического Задела	4	5
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	5
5.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	4
6.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	3
7.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	2
8.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	5
9.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
10	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
11	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	2
12	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	4
13	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
14	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	39	50

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 4.4 –Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Оптимизация/усовершенствование существующей технологии

Таблица 4.5 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработка методики защиты от водородного охрупчивания циркониевых изделий, используемых в ядерных реакторах, с целью повышения срока эксплуатации тепловыделяющих сборок.
Ожидаемые результаты проекта:	Получение результатов по водородопроницаемости циркониевых сплавов после модификации поверхности образцов
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность результатов
Требования к результату проекта:	Требование:
	Стандартизация готового продукта

4.3. Организационная структура проекта

Таблица 4.6 – Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо- затраты, час.
Никитенков Николай Николаевич, НИ ТПУ, кафедра ОФ, профессор, д.ф.-м.н.	Руководитель	Координация деятельности проекта	80
Сутыгина Алина Николаевна, НИ ТПУ, кафедра ОФ, магистрант	Исполнитель	Выполнение НИР	485
ИТОГО:			565

Таблица 4.7 –Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	320092
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	9.01.17-31.05.17
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	9.01.17
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.17

4.4. Планирование управления научно-техническим проектом

4.4.1. План проекта

Таблица 4.8 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
Изучение литературы, составление литературного обзора	46	9.01	23.02	Сутыгина А.Н.
Проведение эксперимента	60	24.02	24.04	Сутыгина А.Н.
Обсуждение полученных результатов	21	25.04	15.05	Сутыгина А.Н., Никитенков Н.Н.
Оформление выводов	5	16.05	20.05	Сутыгина А.Н.
Оформление пояснительной записки	11	21.05	31.05	Сутыгина А.Н.
Итого:	143	9.01	31.05	

Таблица 4.9 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исп-ль	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ													
			янв		Февр			Март			апрель			Май		
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
Изучение литературы, составление литературного обзора	Маг-т	46														
Проведение эксперимента	Маг-т	60														
Обсуждение полученных результатов	Маг-т, рук-ль	21														
Оформление выводов	Маг-т	5														
Оформление пояснительной записки	Магистрант	11														

4.4.2. Бюджет научного исследования

Сырье, материалы, покупные изделия (за вычетом отходов)

Таблица 4.10 – Группировка затрат по статьям

Затраты по статьям				
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
40614,8	193167,38	21815,08	64494,74	320092

Таблица 4.11 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупныеполуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Спирт	100 мл (90%)	2	45	90
Двухсторонний скотч		1	70	70
Абразивная бумага для полировки	Диаметр 300мм	80	500	40000
Всего за материалы				40160
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				454,8
Итого по статье C_m				40614,8

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В ходе выполнения НТИ никакое дополнительное оборудование для проведения исследований не было приобретено. Все использованное оборудование являлось собственностью кафедры. Таким образом затраты на оборудование, за исключением компьютера, не учитываем.

Основная заработная плата

Таблица 4.13 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
Календарное число дней	143	143
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	20	20
- праздничные дни	9	9
Потери рабочего времени		
- отпуск	-	-
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	114	114

Таблица 4.14 –Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_б$, руб.	k_p	$З_m$, руб	$З_{дн}$, руб.	T_p , раб.дн.	$З_{осн}$, руб.
Руководитель	36800	1,3	47840	1594,67	114	181792,38
Магистрант	1750	1,3	2275		114	11375

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Таблица 4.15 –Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	181792,38	11375
Дополнительная зарплата	21815,08	-
Итого по статье $C_{зп}$	203607,47	11375

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды:

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) , \text{ где } k_{внеб} = 30 \% \text{ коэффициент отчислений на}$$

уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 4.16–Отчисления на социальные нужды

	Руководитель	Магистрант
Зарплата	203607,47	11375
Отчисления на социальные нужды	61082,24	3412,5

4.4.3. Организационная структура проекта

Таблица 4.17– Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

Вывод: на основе проведенного анализа выбора организационной структуры научного проекта, было выявлено, что наиболее выгодной является проектная структура.

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

Показатели экономической эффективности проекта учитывают финансовые последствия его осуществления для предприятия, реализующего данный проект. В этом случае показатели эффективности проекта в целом характеризуют с экономической точки зрения технические, технологические и организационные проектные решения.

Бюджетная эффективность характеризуется участием государства в проекте с точки зрения расходов и доходов бюджетов всех уровней.

4.4.5. Динамические методы экономической оценки инвестиций

Динамические методы оценки инвестиций базируются на применении показателей:

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

Все перечисленные показатели основываются на сопоставлении чистых денежных поступлений от операционной и инвестиционной деятельности, и их приведении к определенному моменту времени. Теоретически чистые денежные поступления можно приводить к любому моменту времени (к будущему либо текущему периоду).

4.4.6. Чистая текущая стоимость (NPV)

Данный метод основан на сопоставлении дисконтированных чистых денежных поступлений от операционной и инвестиционной деятельности. Если инвестиции носят разовый характер, то **NPV** определяется по формуле:

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+i)^t} - I_0, \quad (4.1)$$

где $ЧДП_{опt}$ – 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).

Чистая текущая стоимость является абсолютным показателем. Условием экономичности инвестиционного проекта по данному показателю является выполнение следующего неравенства: $NPV > 0$. Чем больше **NPV**, тем больше влияние инвестиционного проекта на экономический потенциал предприятия, реализующего данный проект, и на экономическую ценность этого предприятия. Таким образом, инвестиционный проект считается

выгодным, если **NPV** является положительной.

Таблица 4.18–Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Выручка от реализации, тыс.руб	0	384,110	384,110	384,110	384,110
2.	Итого приток, тыс.руб	0	384,110	384,110	384,110	384,110
3.	Инвестиционные издержки, тыс.руб.	-320,092	0	0	0	0
4.	Операционные затраты, тыс. руб С+Ам+ФОТ	0	80,023	80,023	80,023	80,023
5.	Налоги, тыс. руб Выр-опер=донал.приб*20%	0	60,817	60,817	60,817	60,817
6.	Итого отток, тыс.руб. Опер.затр+налоги	-320,092	140,840	140,840	140,840	140,840
7.	Чистый денежный поток, тыс.руб. ЧДП=Пчист+Ам Пчист=Пдонал.-налог	-320,092	243,270	243,270	243,270	243,270
8.	Коэффициент дисконтирования (приведения при $i=0,2$)	1,0	0,833	0,694	0,578	0,482
9.	Дисконтированный чистый денежный поток, тыс.руб. (с7*с8)	-320,092	202,644	168,829	140,610	117,256
10.	То же нарастающим итогом, тыс.руб. (NPV =309,247тыс.руб.)	-320,092	-117,448	51,381	191,991	309,247

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 309247руб., что позволяет судить о его эффективности.

4.4.7. 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. Рассчитывается данный показатель примерно по той же методике, что и простой срок окупаемости, с той лишь разницей, что последний не учитывает фактор времени.

Наиболее приемлемым методом установления дисконтированного срока окупаемости является расчет кумулятивного (нарастающим итогом) денежного потока (см. табл. 4.19).

Таблица 4.19 – Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Дисконтированный чистый денежный поток, тыс. руб. ($i=0,20$)	-320,092	202,64 4	168,82 9	140,61 0	117,25 6
2.	То же нарастающим итогом, тыс. руб.	-320,092	-117,448	51,381	191,991	309,247
3.	Дисконтированный срок окупаемости	$PP_{дск} = 1 + 117,448 / 168,829 = 1,69 \text{ месяца}$				

4.4.8. Внутренняя ставка доходности (IRR)

Для установления показателя чистой текущей стоимости (NPV) необходимо располагать информацией о ставке дисконтирования, определение которой является проблемой, поскольку зависит от оценки экспертов. Поэтому, чтобы уменьшить субъективизм в оценке эффективности инвестиций на практике широкое распространение получил метод, основанный на расчете внутренней ставки доходности (IRR).

Между чистой текущей стоимостью (NPV) и ставкой дисконтирования (i) существует обратная зависимость. Эта зависимость следует из таблицы 20 и графика, представленного на рисунке 4.1.

Таблица 4.20 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

п/п	Наименование показателя	0	1	2	3	4	NPV
1	Чистые денежные потоки, тыс. руб.	-320,092	202,644	168,829	140,610	117,256	
2	Коэффициент дисконтирования						
	$i=0,1$	1	0,909	0,826	0,751	0,683	
	$i=0,2$	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	$i=0,4$	1	0,714	0,51	0,364	0,26	
	$i=0,5$	1	0,667	0,444	0,295	0,198	
	$i=0,6$	1	0,625	0,390	0,244	0,095	
	$i=0,7$	1	0,588	0,335	0,203	0,070	
3	Дисконтированный денежный поток, тыс. руб						
	$i=0,1$	-320,09	184,203	139,453	105,598	80,0858	189,248
	$i=0,2$	-320,09	168,802	117,167	81,2726	56,5174	103,668
	$i=0,4$	-320,09	144,688	86,1028	51,182	30,4866	-7,6328
	$i=0,5$	-320,09	135,164	74,9601	41,48	23,2167	-45,272
	$i=0,6$	-320,09	126,653	65,8433	34,3088	11,1393	-82,148
	$i=0,7$	-320,09	119,155	56,5577	28,5438	8,20792	-107,63

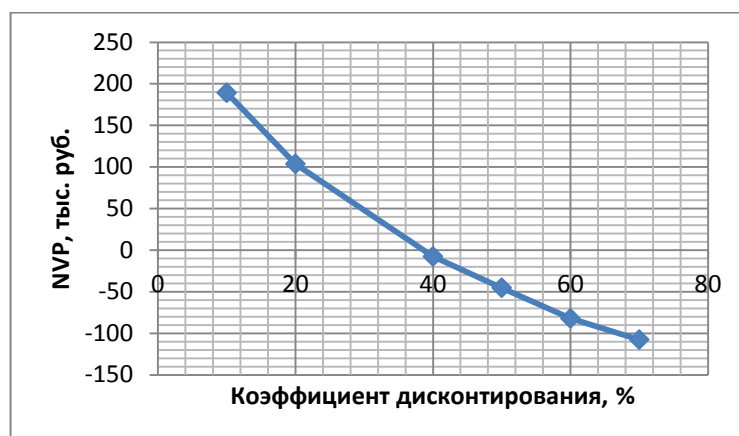


Рисунок 4.1 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

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 0,39.

4.4.9. Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI)

Индекс доходности показывает, сколько приходится дисконтированных денежных поступлений на рубль инвестиций. Расчет этого показателя осуществляется по формуле

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧПД_t}{(1+i)^t} / I_0,$$

где I_0 – первоначальные инвестиции.

$PI=1,97>1$, следовательно, проект эффективен при $i=0,2$.

4.4.10. Оценка сравнительной эффективности исследования

Таблица 4.21 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Спец. оборудовани е для научных работ	Основная заработная плата	Отчислен ия на соц. Нужды	Итого плановая себестоимост ь
------------------------------	--	--	---------------------------	---------------------------------	----------------------------------

1	70000	50000	234684	6354	361038
2	100000	150000	150949	60756,2	461705,2

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$\frac{\sum_{i=1}^n \Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}$$

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

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы. Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

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

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

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

Таблица 4.22 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Повышение производительности изделий	0,2	5	4	3
2. Энергоэкономичность	0,4	5	3	4

3. Надежность	0,05	5	4	3
4. Простота эксплуатации	0,3	4	3	4
5. Помехоустойчивость	0,05	5	3	4
ИТОГО	1	24	17	18

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

$$\frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a} = \frac{I_{рес}^p}{I_{рес}^a} \cdot \frac{I_{фин}^p}{I_{фин}^a}$$

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

$$Эср = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a}$$

где $Эср$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{финр}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{финр}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 4.23– Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,78	1	0,69

2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,25	3,75	4,7
3	Интегральный показатель эффективности	4,17	3,75	6,81
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,63		1,82

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет судить о приемлемости существующего варианта решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

В ходе проведения анализа показателей эффективности инвестиций была получена чистая текущая стоимость (NPV) – 309247руб. Таким образом, данный инвестиционный проект можно считать выгодным, NPV является положительной величиной. Дисконтированный срок окупаемости проекта (**PP_{дск}**) составляет 1,69года. Внутренняя ставка доходности (IRR) – 0,39, что позволяет признать инвестиционный проект экономически оправданным, так как выполняется условие неравенства $IRR > i$. Индекс доходности (PI) – 1,97 и, основываясь на том, что данная величина превышает единицу, можно утверждать, что данная инвестиция приемлема.

5. Социальная ответственность

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

Для выполнения выпускной квалификационной работы по теме влияние имплантации титана в цирконий Zr-1Nb на скорость сорбции водорода и физические свойства модифицированного сплава использовали установку “Радуга-Спектр” для модификации образцов. В соответствии с этим данная глава предполагает рассмотрение правил безопасной работы при выполнении основных этапов нанесения покрытий, а также их последующего испытания. Рассмотрены условия работы с установкой, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

5.1. Вредные факторы проектируемой производственной среды

При проведении работ на установке возможно воздействие вредных факторов таких, как [122]:

- 1) Производственный шум.
- 2) Микроклимат.
- 3) Освещенность.

5.1.1. Производственный шум

Имплантация титана осуществлялась на установке «Радуга-Спектр», одними из основных частей которой являются форвакуумный и турбомолекулярный насосы, создающие производственный шум. Воздействие шума в первую очередь влияет на органы слуха, нервную и сердечно-сосудистую системы [123]. В соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 допустимый уровень шума при сосредоточенной умственной работе

составляет 75 дБА. Зоны с уровнем звука или эквивалентным уровнем звука выше 80 дБА обозначены знаками безопасности по ГОСТ 12.4.026 [124]. Рекомендуется использовать следующие средства коллективной защиты: акустические экраны, выгородки, объемные поглотители звука, виброизолирующие опоры; средства индивидуальной защиты: специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумные каски.

5.1.2.Микроклимат

При работе установки включены охлаждающие системы и одновременно с этим процессом происходит нагрев вакуумной камеры, что приводит к изменению микроклимата в помещении. Параметрами, характеризующими микроклимат, являются [125]:

1. температура воздуха;
2. относительная влажность воздуха;
3. скорость движения воздуха.

Выполняемые работы относятся к Ib категории работ. К данной категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121–150 ккал/ч (140–174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Температура наружных поверхностей технологического оборудования, ограждающих устройств, с которыми соприкасается в процессе труда человек, не превышает 45 °С.

Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
холодный	21–23	6–40	0,1
Теплый	22–24	60–40	0,1

Для создания оптимальных метеорологических условий применяется кондиционер, который поддерживает оптимальные параметры микроклимата автоматически, независимо от меняющихся условий. В холодное время года для поддержания в помещении оптимальной температуры воздуха применяется отопление.

5.1.3. Расчет искусственной освещенности

Для данной рабочей зоны выбираем светильник накладной ЛПО 218/ЛПО 418, крепящийся на поверхность потолка, мощностью 4x18 Вт, производитель «Lightlux». Параметры светильника: 595x595x80 мм. Основная цель данной главы рассчитать освещенность помещения, сравнить с оптимальной освещенностью, определить является ли данный тип освещения равномерным.

Пространственное положение светильников в выбранном помещении зависит от следующих параметров: высота помещения $H=3$ м; расстояние светильников от перекрытия $h_c=0,2$ (м); высота подвеса $h_n=H-h_c$ (м); высота рабочей поверхности над полом $h_p=0,7$ (м); расчетная высота $h=H-h_n-h_p=2,1$ (м); расстояние между соседними светильниками L (м); расстояние от крайних светильников до стены l (м).

Оптимальное расстояние l от крайнего ряда светильников до стены рекомендуется принимать равным $L/3$. Наиболее приемлемым расположением светильников является их расположение в шахматном порядке, либо по сторонам квадрата. В данном случае будет использовано размещение по сторонам квадрата.

Люминесцентные светильники при равномерном расположении обычно располагаются рядами. Основным критерием оптимального расположения светильников является величина $\lambda=L/h$ – наивыгоднейшее расстояние между осветительными приборами. Уменьшение данного соотношения удорожает устройство и обслуживание освещения, а чрезмерное увеличение ведёт к резкой неравномерности освещённости.

Данная величина зависит от кривой света светильника. Для выбранного светильника характерна кривая типа Д, где $\lambda=1,2,\dots,1,6$. При выполнении расчета принимаем $\lambda=1,4$.

Расстояние между светильниками определяется как (5.1):

$$L = \lambda \cdot h = 1,4 \cdot 2,1 = 2,94 (\text{м}) \quad (5.1)$$

Расстояние от крайних светильников до стены (5.2):

$$l = L / 3 = 2,94 / 3 = 0,98 (\text{м}). \quad (5.2)$$

Количество рядов светильников определим по формуле (5.3):

$$N_A = A / L = 8 / 2,94 = 2,72 \approx 3 \quad (5.3)$$

где – ширина помещения, – расстояние между светильниками.

Так как длина помещения составляет 5 м, учитывая то, что расстояние между светильниками равно 2,94 м, светильники будут располагаться по длине в два ряда.

Расчёт общего равномерного освещения. Для произведения расчёта общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности используется метод коэффициента светового потока, который учитывает световой поток, отражённый от потолка и стен. Световой поток лампы накаливания или группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi = \frac{E_H \cdot S \cdot K_z \cdot z}{N \cdot n \cdot \eta} \cdot 100 = \frac{300 \cdot 40 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{4 \cdot 6 \cdot 53} \cdot 100 = 1556 (\text{лм}), \quad (5.4)$$

где E_H – нормируемая минимальная освещенность (лк); S – площадь освещаемого помещения (м^2); K_z – коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника; для помещения с малым выделением пыли принимаем равным 1,5; z – коэффициент неравномерности освещения, отношение $E_{\text{ср}}/E_{\text{min}}$ для люминесцентных ламп при расчётах берётся равным 1,1; N – число ламп в светильнике (шт); n – число светильников (шт); η – коэффициент использования светового потока (%).

Коэффициент использования светового потока показывает, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность. Он зависит от

индекса помещения , типа светильника, высоты светильников над рабочей поверхностью и коэффициентов отражения стен ρ_c и потолка $\rho_{\text{п}}$.

Индекс помещения определяется по формуле (5.5):

$$i = \frac{s}{H \cdot (A + B)} = \frac{40}{3 \cdot (5 + 8)} = 1,03. \quad (5.5)$$

Для коэффициентов отражения берутся приблизительные значения: $\rho_c = 50\%$ и потолка $\rho_{\text{п}} = 30\%$. Значения коэффициента использования светового потока светильников с люминесцентными лампами примем равным 53 %. Согласно полученным расчетным данным, выбираем ближайшую стандартную лампу – люминесцентная лампа Osram L 18W/865 мощностью 18 Вт. Характеристики такого типа ламп приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Характеристики лампы Osram L 18W/865

Артикул	, [Вт]	, лм	Цветовая температура	Цоколь	L, мм	D, мм
Osram L 18W/865	18	1300	6500	G13	36	26

В соответствии с таблицей 5.2 $\Phi_{\text{л}} = 1300$ лм, тогда:

$$\Phi_{\text{рас}} = \frac{300 \cdot 40 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{24 \cdot 0,53} = 1557,$$

$$10\% \leq \frac{\Phi_{\text{рас}} - \Phi_{\text{л}}}{\Phi_{\text{рас}}} = \frac{1557 - 1300}{1557} = 16,5\% \leq 20\%.$$

Проведенный расчет вполне соответствует реализованному в настоящее время варианту освещения в помещении – шесть светильников с четырьмя люминесцентными лампами по 18 Вт (итого 24 лампы). План расположения светильников в помещении приведено на рисунке 5.1 Данное расположение светильников соответствует требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещённости [126]. Отклонение $\Phi_{\text{рас}}$ от $\Phi_{\text{л}}$ составляет около 16,5%, что удовлетворяет требуемым нормам. Таким образом, выбранная осветительная система создает равномерное общее освещение.

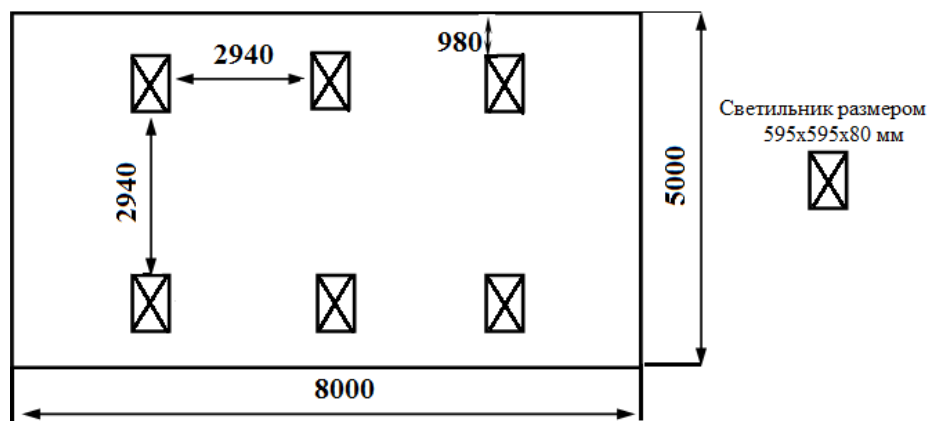


Рисунок 5.1 – Схема размещения светильников в помещении

5.2. Выявление опасных факторов проектируемой производственной среды

При выполнении работы возможно воздействие следующих опасных производственных факторов:

- 1) Электрическое напряжение.
- 2) Пожаровзрывоопасность.

5.2.1. Электробезопасность

Неисправность проводки установки может стать причиной поражения электрическим током. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый не отпускающий ток составляет 50 Гц (6–16мА). Защита от воздействия электрического тока осуществляется путем проведения организационных, инженерно-технических и лечебно-профилактических мероприятий [126].

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

Помещения разделяются на три класса опасности. Используемое помещение относится к классу с повышенной опасностью, так как в данном

помещении возможно одновременное прикосновения человека к имеющей соединение с землей металлоконструкцией здания с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования с другой стороны. Граничные значения напряжений, при повышении которых требуется выполнение защиты от косвенного прикосновения для помещений с повышенной опасностью составляет >25 В переменного тока и >60 В постоянного тока [127].

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

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

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

1. изоляция токоведущих частей;
2. малое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделяющих трансформаторов;
5. использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
6. защитные средства и предохранительные приспособления.

Индивидуальные защитные средства подразделяются на основные и дополнительные. К основным защитным изолирующим средствам в установке до 1000 В относятся изолирующие штанги, клещи изолирующие и электроизмерительные указатели напряжения, диэлектрические перчатки, слесарно-монтажный инструмент с изолирующими рукоятками. К

дополнительным изолирующим защитным средствам относятся средства, которые дополняют основные средства защиты, а также могут служить для защиты от напряжения прикосновения и шагового напряжения. Дополнительными защитными средствами в установках до 1000 В служат диэлектрические галоши, диэлектрические коврики, изолирующие подставки [128].

5.2.2. Пожаровзрывобезопасность

Используемое помещение относится к категории Б по пожарной и взрывопожарной опасности, так в данном помещении расположены горючие легковоспламеняемые материалы, также баллоны с газами. Помещение, в котором находится установка, оснащено аварийными выходами, обеспечено средствами пожаротушения, сигнализацией оповещения пожара. План эвакуации представлен на рисунке 5.2.

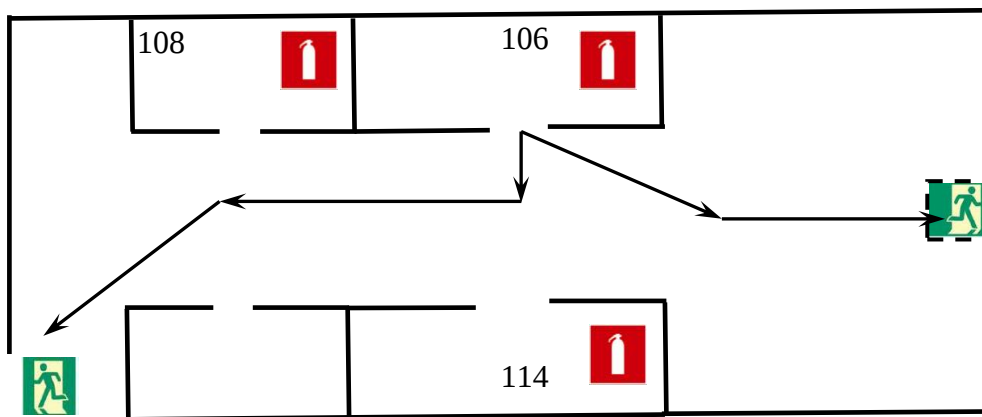


Рисунок 5.2 – План эвакуации рабочих помещений

Работники допускаются к работе только после прохождения инструктажа о мерах пожарной безопасности, во всех помещениях вывешены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны и таблички с направлением пути эвакуации и план эвакуации.

В лаборатории расположены огнетушители порошковые ОП-4(з)-АВСЕ-02 (предназначен для тушения твердых, жидких и газообразных веществ и электроустановок до 1000 вольт) [129, 130].

Причинами возникновения пожара могут быть:

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

При работе на установке используются баллоны с аргонem и азотом. Эксплуатация баллонов связана с рядом опасных факторов. Наполненный сжатым газом баллон обладает большой энергией, и если в нем образуется отверстие, то газ истекает из него с критической скоростью.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, находящихся под высоким давлением описаны. В целях безопасности, выполнены общие правила эксплуатации баллонов:

1. Баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, а также защищены от падения на них сверху каких либо предметов.

2. Баллоны с газом, устанавливаемые в помещении находятся от радиаторов отопления и других отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. При невозможности выдержать необходимое расстояние, необходимо применять защитные экраны, предохраняющие баллоны от местного разогрева, располагая баллон не ближе 0.1 м от экрана. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей [131].

3. Выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет.

5.3. Охрана окружающей среды

В настоящее время одним из важных вопросов в любой сфере деятельности является вопрос экологичности. Экологичность отхода

представляет собой способность отхода не оказывать отрицательного воздействия на окружающую среду за пределами допустимых значений.

В настоящий момент ведутся активные работы по переработке отходов, их утилизации или обеспечения повторного использования. Переработка является процессом деятельности, направленным на изменение физического, химического состояния отхода для дальнейшего обращения с отходами.

В данной работе отходами являются металлические порошки (алюминий, титан, медь), полученные вследствие чистки камеры и других компонентов установки.

Утилизация металлических отходов состоит из нескольких технологических операций, включающих в себя:

- демонтаж конструкций и сбор металлических отходов;
- транспортировку отходов на перерабатывающее предприятие;
- проверка металлических отходов (в т.ч. дозиметрическая);

5.4. Защита в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей. ЧС бывают техногенные и природные. Техногенные ЧС вызваны производственной деятельностью человека, в то время как природные ЧС возникают по причине природных явлений и процессов. Так, к техногенным чрезвычайным ситуациям относятся пожары и взрывы на производстве, аварии с выбросом химически опасных или радиоактивных веществ и т.д. Природные ЧС могут возникнуть ввиду наводнения, заморозка, урагана и т.д. Рассмотрим две наиболее типичных чрезвычайных ситуации, которые могут произойти на предприятии.

Первый случай: остановка производства в результате сильных морозов.

Меры по предупреждению ЧС:

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

2. Использование запасных автономных источников теплоснабжения, заглубления теплотрасс.

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

4. Обеспечение устойчивости системы водоотведения. Повышение устойчивости системы канализации достигается созданием резервной сети труб, по которым может отводиться загрязненная вода при аварии основной сети. Насосы, используемые для перекачки загрязненной воды, комплектуются надежными источниками электропитания.

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

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

5.5. Правовые вопросы обеспечения безопасности

К работе на установке «Радуга-спектр» допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, прошедшие обучение безопасности труда и инструктаж на рабочем месте. К самостоятельной

работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний, норм и правил работы с электроустановками, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы на установке, имеющие не менее III группы по электробезопасности.

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

В данной главе рассмотрены условия работы с установкой, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы. Проведен расчет освещенности помещения, который удовлетворяет требуемым нормам общего равномерного освещения.

Заключение

В данной магистерской диссертации представлено исследование влияния ПИИИ титана в циркониевый сплав Zr–1Nb на физические свойства и сорбцию водорода. В процессе исследования проведен литературный обзор по механизмам диффузии водорода в металлы и способам защиты от водородного охрупчивания. В экспериментальной части работы продемонстрированы результаты исследования морфологии после модификации Zr–1Nb и диффузии водорода, рассмотрено распределение элементов по глубине, изучена дефектная структура.

Установлено, что ПИИИ титана в сплав Zr–1Nb приводит к образованию градиентной дефектной структуры модифицированного поверхностного слоя преимущественно состоящей из дефектов вакансионного типа. Увеличение напряжения смещения, прикладываемого к образцу, от 500 до 1500 В при времени имплантации 15 мин приводит к увеличению концентрации дефектов и глубины дефектной области: от 80 нм (при 500 В) до ~400 нм (при 1500 В).

Выявлено, что после ПИИИ титана в сплав Zr–1Nb снижается скорость сорбции водорода при температуре 400 °С и начальном давлении 2 атм. в результате образования на поверхности оксидов Zr, Ti и формирования барьерного модифицированного приповерхностного слоя. При этом градиентное распределение водорода после ПИИИ титана в модифицированном слое сплава Zr–1Nb обусловлено захватом водорода дефектами вакансионного типа с образованием водород-вакансионных комплексов.

Список публикаций

Статьи индексируемые международными изданиями:

1. Sutygina A.N., Nikitenkov N.N., Kashkarov E. B., Syrtanov M.S., Volesky L., Louda P., Priamushko T.S., Sypchenko V.S., Hashhash A. Influence of the plasma-immersion ion implantation of titanium on the structure, morphology, and composition of the surface layer of Zr–1Nb alloy // **Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques** – 2017 – Vol. 11, Issue 2. – p 452-457.
2. Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Bezmaternykh A.O., Kudiyarov V.N., Syrtanov M.S., Pryamushko T.S. Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr–1Nb alloy with TiN films deposited using filtered vacuum arc and magnetron sputtering// **Applied Surface Science** (in press <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.035>).
3. Kashkarov E. B. , Nikitenkov N. N. , Sutygina A. N. , Syrtanov M. S. , Vilkhivskaya O. V. , Pryamushko T. S. , Kudiyarov V. N. , Voleski L. . Effect of titanium ion implantation and deposition on hydrogenation behavior of Zr–1Nb alloy // **Surface and Coatings Technology**. – 2016 – Vol. 308. – p. 2-9.
4. Kashkarov E. B. , Nikitenkov N. N. , Syrtanov M. S. , Sutygina A. N. , Gvozdyakov D. V. Effect of bias potential on the structure and distribution of elements in titanium-nitride coatings obtained by cathodic-arc deposition // **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**. – 2016 – Vol. 10 – №. 3. – p. 648-651.
5. Sutygina A. N. , Kashkarov E. B. , Nikitenkov N. N. , Tyurin Y. I. , Syrtanov M. S. Hydrogenation of Zr–2.5Nb alloy after plasma-immersion titanium implantation // **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. – 2016 – Vol. 110, Article number 012047. – p. 1-5.
6. Nikitenkov N. N. , Sutygina A. N. , Shulepov I. A. , Kashkarov E. B. Pulsed plasma-immersion ion implantation of aluminum into VT1-0 titanium // **Bulletin**

of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016 – Vol. 80 – №. 2. – p. 117-119.

7. Kashkarov E. B. , Nikitenkov N. N. , Syrtanov M. S. , Sutygina A. N. , Shulepov I. A. , Lider A. M. Influence of Plasma Immersion Titanium Implantation on Hydrogenation and Mechanical Properties of Zr–2.5Nb // **Applied Surface Science.** – 2016 – Vol. 370. – p. 142-148.

8. Nikitenkov N. N. , Sutygina A. N. , Shulepov I. A. , Sivin D. O. , Kashkarov E. B. Study of the plasma immersion implantation of titanium in stainless steel // **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.** – 2015 – Vol. 81, Article number 012018. – p. 1-6.

Статьи в рецензируемом журнале из списка ВАК:

1. Сутыгина А. Н., Никитенков Н. Н., Кашкаров Е. Б., Сыртанов М. С., Volesky L., Louda P., Прямушко Т. С., Сыпченко В. С., Хашхаш А.. Влияние плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана на структуру, морфологию и состав приповерхностного слоя сплава Zr–1Nb// **Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.** – 2017. – № 4. – с. 74–79.

2. Кашкаров Е. Б. , Никитенков Н. Н. , Сыртанов М. С. , Сутыгина А. Н. , Гвоздяков Д. В. Влияние потенциала смещения на структуру и распределение элементов в покрытиях нитрида титана, полученных методом катодно-дугового осаждения // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.** – 2016. – №. 6. – С. 81-85.

3. Никитенков Н. Н. , Сутыгина А. Н. , Шулепов И. А. , Кашкаров Е. Б. Ионно-иммерсионная имплантация алюминия в титан ВТ1-0 // **Известия Российской академии наук. Серия физическая.** – 2016. – Т. 80. – №. 2. – С. 131-134.

4. Шулепов И. А. , Сутыгина А. Н. , Иванова (Бумагина) А. И. , Сивин Д. О. , Никитенков Н. Н. , Пушилина (Томина) Н. С. , Сыпченко В. С. , Боженко А. В. , Химич И. А. Исследование плазменно-иммерсионной имплантации

титана в сталь и алюминия в титан // **Известия вузов. Физика.** – 2014. – Т. 57. – №. 10/3. – С. 322-326.

Доклады на международных конференциях:

1. Сутыгина А. Н. , Кашкаров Е. Б. , Никитенков Н. Н. , Прямушко Т. С. , Волески Л. Плазменно-ионная имплантация титана в сплав циркония Э-110 // **XLVI Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами:** тезисы докладов, Москва, 31 Мая-2 Июня 2016. - **Москва:** Университетская книга, 2016. – С. 176.
2. Sutygina A. N. , Kashkarov E. B. , Shulepov I. A. , Nikitenkov N. N. , Pryamushko T. S. The phase and elemental composition of filtered arc evaporation TiAlN coatings using separate cathodes // **International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects: abstracts, Tomsk, October 2-7, 2016.** – Tomsk: TPU Publishing House, 2016 - p. 332
3. Kashkarov E. B. , Nikitenkov N. N. , Syrtanov M. S. , Sutygina A. N. , Kudiyarov V. N. Effect of titanium ions implantation and deposition on hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy // **43rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films: Abstracts, San Diego, April 25-29, 2016.** – New York: ASED, 2016 – p. 2.
4. Kashkarov E. B. , Pryamushko T. S. , Syrtanov M. S. , Sutygina A. N. , Kudiyarov V. N. Hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy after Ti implantation and TiN coating deposition using arc ion plating and magnetron sputtering // **20th International Vacuum Congress: Abstracts, Busan, August 21-26, 2016.** – [s.l.]: [s.n.], 2016 – p. 906.
5. Sutygina A. N. , Kashkarov E. B. Influence of titanium implantation on hydrogen sorption rate of Zr-2.5Nb [Electronic resources] // **Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2016.** - Томск: ТПУ, 2016 – Т. 1. Физика – С. 13-15.

Список литературы

1. Krishna K. V. M. et al. Resistance to hydride formation in zirconium: an emerging possibility //Acta materialia. – 2006. – Т. 54. – №. 18. – С. 4665-4675.
2. Pierron O. N. et al. The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4 //Journal of nuclear materials. – 2003. – Т. 322. – №. 1. – С. 21-35.
3. Silva K. R. F. et al. Hydrogen diffusivity and hydride formation in rich-zirconium alloys used in nuclear reactors //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications, 2010. – Т. 297. – С. 722-727.
4. Singh R. N. et al. Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5 wt% Nb pressure tube alloy //Journal of nuclear materials. – 2004. – Т. 325. – №. 1. – С. 26-33.
5. Zieliński A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications //International journal of hydrogen energy. – 2011. – Т. 36. – №. 14. – С. 8619-8629.
6. Batra I. S. et al. Mitigation of hydride embrittlement of zirconium by yttrium //Journal of Nuclear Materials. – 2009. – Т. 389. – №. 3. – С. 500-503.
7. Chen L. et al. Effect of yttrium addition on microstructure and orientation of hydride precipitation in Zr-1Nb alloy //International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Т. 39. – №. 36. – С. 21116-21126.
8. Zou Z. et al. Effect of voltage on properties of microarc oxidation films prepared in phosphate electrolyte on Zr-1Nb alloy //Surface and Coatings Technology. – 2013. – Т. 222. – С. 62-67.
9. Alat E. et al. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Т. 478. – С. 236-244.
10. Kim I. et al. TiN-based coatings on fuel cladding tubes for advanced nuclear reactors //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Т. 429. – №. 1. – С. 143-148.
11. Pushilina N. S. et al. Microstructure changes in Zr-1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Т. 284. – С. 63-68.

12. Pushilina N. S. et al. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr–1Nb alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – C. S476-S479.
13. Anders A. Metal plasmas for the fabrication of nanostructures //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – T. 40. – №. 8. – C. 2272.
14. Conrad J. R. et al. Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials //Journal of Applied Physics. – 1987. – T. 62. – №. 11. – C. 4591-4596.
15. Chu P. K. et al. Plasma immersion ion implantation—A fledgling technique for semiconductor processing //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1996. – T. 17. – №. 6-7. – C. 207-280.
16. Lewis M. B. Deuterium-defect trapping in ion-irradiated zirconium //Journal of Nuclear Materials. – 1984. – T. 125. – №. 2. – C. 152-159.
17. Olsson P. A. T., Kese K., Holston A. M. A. On the role of hydrogen filled vacancies on the embrittlement of zirconium: An ab initio investigation //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – T. 467. – C. 311-319.
18. Budzynski P., Youssef A. A., Kamienska B. Influence of nitrogen and titanium implantation on the tribological properties of steel //Vacuum. – 2003. – T. 70. – №. 2. – C. 417-421.
19. Eberhardt A. W. et al. The roles of residual stress and surface topography on hardness of Ti implanted Ti6Al4V //Materials Science and Engineering: A. – 1997. – T. 229. – №. 1-2. – C. 147-155.
20. Evans P. J., Hyvarinen J., Samandi M. Surface modification of austenitic stainless steel by titanium ion implantation //Surface and coatings Technology. – 1995. – T. 71. – №. 2. – C. 151-158.
21. Peng D. et al. Influence of aluminum ions implantation on corrosion behavior of zircaloy-2 alloy in 1 MH 2 SO 4 //Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition. – 2007. – T. 22. – №. 3. – C. 394-399.

22. Wan Q., Bai X., Liu X. Effect of titanium ion implantation on the corrosion behavior of zircaloy-4 //Journal of materials science. – 2006. – Т. 41. – №. 7. – С. 2133-2135.
23. Zhang D. et al. Low vacuum MEVVA titanium and nitrogen co-ion implantation into D2 steel substrates //Surface and Coatings Technology. – 2004. – Т. 185. – №. 2. – С. 264-267.
24. Xiong L. B. et al. Ti 3+ in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application //Journal of Nanomaterials. – 2012. – Т. 2012. – С. 9.
25. Batra I. S. et al. Hydride embrittlement and oxidation resistance of some Zr–Nb–Y alloys //Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Т. 434. – №. 1. – С. 389-394.
26. Шиховцов А. А. Влияние внутренних и внешних факторов на замедленное хрупкое разрушение стали //Фундаментальные исследования. – 2013. – №. 11-9.
27. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
28. Коган Я.Д., Колачев Б.А., Ливинский Ю.В., Назимов О.П., Фишгойт А.В. Константы взаимодействия металлов с газами: Справ. изд. М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
29. Меерсон Г.А., Гагагринский Ю.В. Металлургия циркония. – М.: Издательство иностранной литературы, 1959. – 420 с.
30. Majer G., Renz W., Barnes R. G. The mechanism of hydrogen diffusion in zirconium dihydrides //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Т. 6. – №. 15. – С. 2935.
31. Тюрин Ю. И., Чернов И. П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле. – М. : Энергоатомиздат, 2000.
32. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
33. Kosasih U. Microstructural control of corrosion and hydriding of Zr-Nb pressure tubing. – 1982.

34. Баумбах Х., Кренинг М., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Черданцев Ю.П. Неравновесные системы металл-водород. Титан, нержавеющая сталь. Томск: Изд-во Том. Ун-та. 2002.
35. Черняева Т. П., Остапов А. В. Водород в цирконии. – 2013.
36. Terrani K. A. et al. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride //Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Т. 397. – №. 1. – С. 61-68.
37. Hong E., Dunand D. C., Choe H. Hydrogen-induced transformation superplasticity in zirconium //International journal of hydrogen energy. – 2010. – Т. 35. – №. 11. – С. 5708-5713.
38. Zuzek E. et al. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system //Journal of Phase Equilibria. – 1990. – Т. 11. – №. 4. – С. 385-395.
39. Eadie R. L., Coleman C. E. Effect of stress on hydride precipitation in zirconium-2.5% niobium and on delayed hydride cracking //Scripta metallurgica. – 1989. – Т. 23. – №. 11. – С. 1865-1870.
40. Sawatzky A., Wilkins B. J. S. Hydrogen solubility in zirconium alloys determined by thermal diffusion //Journal of Nuclear Materials. – 1967. – Т. 22. – №. 3. – С. 304-310.
41. Khatamian D., Ling V. C. Hydrogen solubility limits in α - and β -zirconium //Journal of alloys and compounds. – 1997. – Т. 253. – С. 162-166.
42. McMin A., Darby E. C., Schofield J. S. The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys //Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. – ASTM International, 2000.
43. Dutton R. Hydrogen embrittlement effects in hydride-forming metals //Canadian Institute of Mining and Metallurgy. – 1978. – Т. 17. – №. 1. – С. 16-25.
44. Szpunar J. A. et al. Roles of texture in controlling oxidation, hydrogen ingress and hydride formation in Zr alloys //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Т. 427. – №. 1. – С. 343-349.

45. Vizcaino P., Banchik A. D., Abriata J. P. Solubility of hydrogen in Zircaloy-4: irradiation induced increase and thermal recovery //Journal of Nuclear Materials. – 2002. – Т. 304. – №. 2. – С. 96-106.
46. Vizcaíno P., Banchik A. D., Abriata J. P. Hydrogen in Zircaloy-4: effects of the neutron irradiation on the hydride formation //Journal of materials science. – 2007. – Т. 42. – №. 16. – С. 6633-6637.
47. Korn C., Goren S. D. NMR study of hydrogen diffusion in zirconium hydride //Physical Review B. – 1986. – Т. 33. – №. 1. – С. 68.
48. Somenkov V. A., Shil'stein S. S. Phase transitions of hydrogen in metals //Progress in Materials Science. – 1980. – Т. 24. – С. 267-335.
49. Келли А. и др. Кристаллография и дефекты в кристаллах. – 1974.
50. Hindam H., Whittle D. P. Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys //Oxidation of metals. – 1982. – Т. 18. – №. 5. – С. 245-284.
51. Селезнева Л.В., Бушмин Б.В., и др. Взаимодействие водорода с циркониевым сплавом с вакуумными ионно-плазменными покрытиями // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – Вып. 2. – С. 108-111.
52. Журавлева П. Л. и др. Исследование структуры однослойных покрытий TiN и многослойных покрытий TiN/ZrN //Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – С. 112-116.
53. Антимонova А.А., Габис И.Е., Дубровский В.А., Денисов Е.А., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А., Полонский, К.Я., Хазов И.А. Кинетика взаимодействия водорода с плазмонапыленным нитридом титана // Аннотации докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-01»: Саров, 2001. – С. 43-45.
54. Курдюмов А. А. Взаимодействие водорода с циркониевым сплавом с вакуумными ионно-плазменными покрытиями //Время. – Т. 20. – С. 0.
55. Kim I. et al. TiN-based coatings on fuel cladding tubes for advanced nuclear reactors //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Т. 429. – №. 1. – С. 143-148.

56. Rudenja S. et al. Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates //Surface and Coatings Technology. – 1999. – Т. 114. – №. 2. – С. 129-136.
57. Пушилина Н. С. Исследование модификации поверхности циркониевого сплава импульсным электронным пучком. – Томск, 2011.
58. Чернов И.П., Пушилина Н.С., Иванова С.В., Кренинг Х.В., Коваль Н.Н., Ларионов В.В., Лидер А.М., Степанова Е.Н., Степанова О.М., Черданцев Ю.П. Свойства и структурное состояние слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – №. 3 – С. 81.
59. R. Mahapatra, S. Maikap, G.S. Kar, S.K. Ray. Plasma source ion- implantation technique for surface modification of materials //Solid-State Electron. – 2005. – Т. 49. – С. 449-452.
60. Анищик В. М., Углов В. В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками //Минск: БГУ. – 2003. – С. 155-161.
61. Гринберг Б. А., Иванов М. А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение //Екатеринбург: УрО РАН. – 2002. – Т. 360. – С. 4.
62. Попова Н. А. и др. Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз в условиях имплантации ионами алюминия титановых мишеней. – 2012.
63. Peng D. Q. et al. Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1M H₂ SO₄ //Applied surface science. – 2006. – Т. 252. – №. 6. – С. 2196-2203.
64. Zhanga X.Y., Wan Г, Q., Baib X.D., Jina Z.X. Effect of Titanium ion implantation on the oxidation behaviour of zircalloy-4 // Vacuum. – 2006. – V. 80. – P. 1003-1006.
65. Рябчиков А.И., Сивин Д.О., Бумагина А.И., Тупикова О.С., Майер Д.Н. Уменьшение плотности титановых микрочастиц на поверхности образца,

- погруженного в плазму, при импульсно-периодическом потенциале смещения // Известия высших учебных заведений. – 2013. – №1. – С. 1-4.
66. Мубояджян С. А. и др. Нанесение защитных покрытий на детали ионно-плазменным методом //Авиационная промышленность. – 1997. – №. 3-4. – С. 65-70.
67. Рябчиков А.И., Сивин Д.О., Бумагина А.И., Степанов И.Б., Струцрябчиков В.К. Осаждение микрочастиц из вакуумно-дуговой плазмы при подаче на мишень импульсно-периодического отрицательного потенциала смещения // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – №3. – С. 18-25.
68. Рябчиков А.И., Сивин Д.О., Бумагина А.И., Тупикова О.С., Майер Д.Н. Уменьшение плотности титановых микрочастиц на поверхности образца, погруженного в плазму, при импульсно-периодическом потенциале смещения // Известия высших учебных заведений. – 2013. – №1. – С. 1-4.
69. Глазунов Г. П. и др. Кинетика проникновения водорода через твэльные оболочки из сплава Zr-1% Nb //Вопросы атомной науки и техники. – 2009.
70. Шулаев В. М. и др. Вакуумно-дуговое осаждение наноструктурных Ti-Si-N покрытий из многокомпонентной плазмы. – 2008.
71. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers John Wiley & Sons //Chichester. – 1992.
72. Stoica A. et al. Cell proliferation on modified DLC thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition //Biointerphases. – 2015. – Т. 10. – №. 2. – С. 029520.
73. Manakhov A. et al. Diene functionalisation of atmospheric plasma copolymer thin films //Surface and Coatings Technology. – 2011. – Т. 205. – С. S466-S469.
74. Kedroňová E. et al. Plasma enhanced CVD of organosilicon thin films on electrospun polymer nanofibers //Plasma Processes and Polymers. – 2015. – Т. 12. – №. 11. – С. 1231-1243.

75. Braun S. et al. A pooled analysis of bone marrow micrometastasis in breast cancer //New England journal of medicine. – 2005. – Т. 353. – №. 8. – С. 793-802.
76. Anwand W. et al. Design and construction of a slow positron beam for solid and surface investigations //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications, 2012. – Т. 331. – С. 25-40.
77. Рябчиков И. А. Формирование ионных потоков из плазмы короткоимпульсными потенциалами смещения : дис. – Томск : Рябчиков Игорь Александрович, 2006.
78. Бумагина А. И. и др. Подавление макрочастиц вакуумной дуги при импульсно-периодическом потенциале смещения: автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук: спец. 01.04. 20 : дис. – 2015.
79. Briggs D., Grant J. T. (ed.). Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. – IM publications, 2003.
80. Seah M. P. et al. Quantitative AES. V. Practical analysis of intensities with detailed examples of metals and their oxides //Surface and interface analysis. – 1998. – Т. 26. – №. 10. – С. 701-722.
81. Ли К., Бордулёв Ю. С., Лаптев Р. С. Спектрометр доплеровского уширения аннигиационной линии //Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых, г. Томск, 21-24 апреля 2015 г.—Томск, 2015. – 2015. – С. 153-155.
82. Čížek J., Melikhova O., Procházka I. Hydrogen-induced defects and multiplication of dislocations in Palladium //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 645. – С. S312-S315.
83. Roman S. et al. The Evolution of Defects in Zirconium in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption //Key Engineering Materials. – 2016. – Т. 683.
84. Kashkarov E. B. et al. Influence of plasma immersion titanium implantation on hydrogenation and mechanical properties of Zr–2.5 Nb //Applied Surface Science. – 2016. – Т. 370. – С. 142-148.

85. Martin P. J., Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition //Thin solid films. – 2001. – T. 394. – №. 1. – C. 1-14.
86. Li Y. et al. Corrosion behavior and surface characterization of tantalum implanted TiNi alloy //Surface and Coatings Technology. – 2008. – T. 202. – №. 13. – C. 3017-3022.
87. Magonov S. N., Reneker D. H. Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy //Annual Review of Materials Science. – 1997. – T. 27. – №. 1. – C. 175-222.
88. Kienberger F. et al. Dynamic force microscopy imaging of plasmid DNA and viral RNA //Biomaterials. – 2007. – T. 28. – №. 15. – C. 2403-2411.
89. Kashkarov E. B. et al. The formation of stable hydrogen impermeable TiN-based coatings on zirconium alloy Zr1% Nb //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2015. – T. 81. – №. 1. – C. 012017.
90. Pushilina N. S. et al. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr–1Nb alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – C. S476-S479.
91. Qin Z., Zeng Y., Shoesmith D. W. Modeling hydrogen permeation through a thin titanium oxide film and palladium //Thin Solid Films. – 2013. – T. 534. – C. 673-679.
92. Nikitenkov N. N. et al. Interaction of Al₂O₃ thin films deposited on nanocrystalline titanium with hydrogen //Thin Solid Films. – 2015. – T. 591. – C. 169-173.
93. Yokoyama K., Yamada D., Sakai J. Corrosion and hydrogen absorption of commercially pure zirconium in acid fluoride solutions //Corrosion Science. – 2013. – T. 73. – C. 375-381.
94. Huot J. New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage //Kluwer, Dordrecht. – 2002. – C. 109.
95. E. Zuzek //Surf. Coat. Technol. –1986. – T. 28 (3–4). – C. 323-338.

96. Tulk E., Kerr M., Daymond M. R. Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in Zircaloy-2 and Zr 2.5 wt% Nb //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – T. 425. – №. 1. – C. 93-104.
97. Huot J. New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage //Kluwer, Dorderecht. – 2002. – C. 109.
98. Panin A. V. et al. The effect of electron beam treatment on hydrogen sorption ability of commercially pure titanium //Applied Surface Science. – 2013. – T. 284. – C. 750-756.
99. Jambon F. et al. SIMS and TEM investigation of hydrogen trapping on implantation defects in a nickel-based superalloy //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – T. 466. – C. 120-133.
100. Procházka I. et al. Defect studies of H⁺ implanted niobium //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – C. S69-S71.
101. Anders A. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro-and nanoparticles: a review //Surface and Coatings Technology. – 1999. – T. 120. – C. 319-330.
102. Laptev R. et al. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – C. S193-S195.
103. Pushilina N. S. et al. Microstructure changes in Zr-1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation //Surface and Coatings Technology. – 2015. – T. 284. – C. 63-68.
104. Olsson P. A. T., Kese K., Holston A. M. A. On the role of hydrogen filled vacancies on the embrittlement of zirconium: An ab initio investigation //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – T. 467. – C. 311-319.
105. D.Q. Peng, X.D. Bai, X.W. Chen, Q.G. Zhou // Nucl. Instr. Meth. – 2003. – C. 589-594.
106. Chae Y. K. et al. Visible-light photocatalytic activity of TiO_{2-x} by heat treatment and plasma-heat treatment //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – T. 18. – №. 4. – C. 1237-1241.

107. McKay J. M., Henrich V. E. Preparation and properties of the Ti_2O_3 (047) surface //Surface science. – 1984. – T. 137. – №. 2-3. – C. 463-472.
108. Ho S. M. On the structural chemistry of zirconium oxide //Materials science and engineering. – 1982. – T. 54. – №. 1. – C. 23-29.
109. Li P., Chen I. W., Penner-Hahn J. E. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures //Physical Review B. – 1993. – T. 48. – №. 14. – C. 10063.
110. Li P., Chen I. W., Penner- Hahn J. E. Effect of dopants on zirconia stabilization—an X- ray absorption study: I, trivalent dopants //Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – T. 77. – №. 1. – C. 118-128.
111. Li P., Chen I. W., Penner Hahn J. E. Effect of dopants on zirconia stabilization—an X- ray absorption study: I, trivalent dopants //Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – T. 77. – №. 1. – C. 118-128.
112. Zschech E. et al. Synchrotron Radiation Ti k XANES Study of TiO_2 — Y_2O_3 Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals //Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – T. 76. – №. 1. – C. 197-201.
113. Traqueia L. S. M., Pagnier T., Marques F. M. B. Structural and electrical characterization of titania-doped YSZ //Journal of the European ceramic society. – 1997. – T. 17. – №. 8. – C. 1019-1026.
114. Valigi M. et al. Metastable phase formation in the TiO_2 ZrO_2 and CdO ZrO_2 systems //Solid state ionics. – 1997. – T. 101. – C. 597-603.
115. Capel F. et al. Titanium local environment and electrical conductivity of TiO_2 -doped stabilized tetragonal zirconia //Journal of materials science. – 2000. – T. 35. – №. 2. – C. 345-352.
116. Hodgson S. N. B., Cawley J. The effect of titanium oxide additions on the properties and behaviour of Y-TZP //Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – T. 119. – №. 1. – C. 112-116.
117. Colomer M. T., Jurado J. R. Structure, Microstructure, and Mixed Conduction of $[(\text{ZrO}_2)_{0.92} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}]_{0.9} (\text{TiO}_2)_{0.1}$ //Journal of solid state chemistry. – 2002. – T. 165. – №. 1. – C. 79-88.

118. Kudiiarov V. N. et al. The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 135. – №. 1. – С. 012022.
119. Tupin M. et al. Hydrogen diffusion process in the oxides formed on Zirconium Alloys during corrosion in Pressurized Water Reactor Conditions //Corrosion Science. – 2017. – Т. 116. – С. 1-13.
120. Kashkarov E. B. et al. Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr-1Nb alloy with TiN films deposited using filtered vacuum arc and magnetron sputtering //Applied Surface Science. – 2017.
121. Krause-Rehberg R., Leipner H. S. Positron annihilation in semiconductors: defect studies. – Springer Science & Business Media, 1999. – Т. 127.
122. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 28.12.2013).
123. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. Минздрав России. – Москва. – 1996.
124. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Минздрав России. – Москва. – 1997.
125. ГОСТ12.1.002-84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах. Издательство стандартов. – Москва. – 1984.
126. ГОСТ 12.1.006-84. Система стандартов безопасности труда. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов. – Москва. – 1984.
127. ГОСТ 12.1.045-84. Система стандартов безопасности труда. Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов. – Москва.- 1984.

128. Федеральный закон Российской Федерации от 21.12.1994 N 69-ФЗ (ред. от 12.03.2014) "О пожарной безопасности".
129. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности".
130. ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».
131. ГОСТ 12.2.085-2002 «Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности».

Приложение А

Chapter 1 Literature review

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Сутыгина Алина Николаевна		

Консультант кафедры

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой	Лидер Андрей Маркович	кан.физ.-мат наук		

Консультант – лингвист кафедры (ИЯФТ)

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Емельянов И.Л.	к.с.н.		

1 Hydrogen embrittlement of zirconium and protection methods from hydrogen embrittlement

1.1. Hydrogen embrittlement of zirconium

1.1.1. Hydrogen interaction with metals

Hydrogen reacts with almost all metals and diffuses into them in the atomic state. A thin layer of adsorbed gas is formed on a metal surface when a metal surface reacts with hydrogen. In metals hydrogen can be in the form of hydrides in a dissolved state, trapped by defects. Also, it can enter into the composition of hydroxide or water located on the surface of the metal.

Adsorption is divided into two types: 1) a physical or molecular; and 2) chemical. Physical adsorption occurs during the interaction of the gas molecules and the molecules of the metal surface by means of van der Waals forces. Molecules don't dissociate into atoms in this type of adsorption. At the time during chemical adsorption gas molecules and metal atoms exchange electrons with formation of covalent and ionic bonds. [26].

Hydrogen penetrates into the metal even at low temperatures. This links with the low activation energy of the diffusion process [27, 28]. The diffusion coefficient (D_H) [cm^2/s] of hydrogen in metals grows with increasing temperature according to the exponential law:

$$D_H = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.1)$$

where Q – diffusion activation energy which determines the dependence $D_H(T)$, J/mol; R – universal gas constant; T – temperature, K [29]. Fig.1.1 shows the dependence of the diffusion hydrogen coefficient of ZrH_x from temperature. This dependence is based on the results of the nuclear magnetic resonance [30].

At the temperatures much higher than room temperature hydrogen atoms diffuse through the thermally activated atom jumps from the one interstice to another by tunneling or by additional sufficient energy to overcome the potential barrier [31]. In general, the hydrogen ionization occurs under the influence of the potential metal field. The result is a negatively or positively charged hydrogen ion

(proton) [22]. If after ionization negatively charged ions are formed, the result is a chemical compound with an ionic bond without appearance of metallic properties (LiH, KH, etc.). In either case the result is an ionization of proton which penetrates into the metal lattice without breaking of it. And the type of lattice and metal properties don't change during this process [32].

However, the interaction of some metals isn't accompanied by the formation of a proton or a negatively charged hydrogen ion. A hydrogen atom is partially ionized or excited during the interacting with titanium, vanadium and zirconium. The size of this hydrogen is greater than the size of a proton. Such an atom is located in the interstices of the crystal lattice. As a result, this leads to the changing of the lattice parameters [33].

The degradation of the mechanical properties of metals and alloys under the influence of hydrogen is caused by development of cracks, formation of bubbles leading to the growth of cracks, and the formation of metal hydrides, etc. These processes depend on the stress intensity and temperature gradient.

Defects of the crystal structure such as crevices, cracks, nonmetallic inclusions, intergranular matter, vacancies, their accumulations and dislocations play an important role in the hydrogen diffusion [34]. These defects are hydrogen collector. Achieving the boundary metal-collector hydrogen diffuses into collector with the subsequent molarization. The process of molarization is the recovery of atomic hydrogen to molecular $H+H=H_2$. So, gaseous hydrogen is released in collectors, the pressure in which can reach 1000 atm. It leads to increase the stresses in metal. Also, the plastic deformation occurs when the elastic limit is reached. At the same time, the concentration of stresses in the planes, in which there is metal glide, leads to the formation of numerous micro collectors (emptiness). As a result, the hydrogen diffusion passes rapidly and its absorption increases very much.

In metals and alloys the hydrogen distribution is not uniform and depends on stresses in a metal structure. Hydrogen accumulates in places of maximum triaxial extension near the tops of cracks. Constantly changing loads only

leads to the cracks formation. Hydrogen concentrates not only in cracks but also around Cottrell's dislocation clouds [34]. These clouds consist of protons which recombine to form molecular hydrogen within the dislocation.

1.1.2. Phase diagram of Zr–H

Fig. 1.2 shows a phase diagram of Zr–H. There are four equilibrium phases of Zr–H: 1) solid solution of hydrogen in hexagonal close-packed (hcp) α -Zr; 2) a solid solution of hydrogen in the body-centered cubic (bcc) high-temperature phase of β -Zr; 3) non-stoichiometric dihydride δ -ZrH_{2-y} with a face-centered cubic (fcc) Zr sublattice; 4) dihydride ε -ZrH_{2-x} with a tetragonal lattice, in which the homogeneity region extends to a stoichiometric composition (H/Zr = 2) [35]. The ε -phase is formed from the δ -phase in the martensitic transformation of δ -hydride. High temperature phase β -Zr is in the eutectoid equilibrium with α -Zr (H) and δ -ZrH_{2-y} at the point with coordinates $T=547\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $x=0.5$. In addition, under certain conditions a metastable γ -phase with fcc ($c/a > 1$) lattice is formed which decays on α -Zr + δ -ZrH_{2-y} when the temperature increases to $255\text{ }^{\circ}\text{C}$ [36]. All alloying elements and impurities are separated into α - and β -stabilizers depending on the influence of polymorphous transformations in zirconium. Hydrogen belongs to the very strong β -stabilizers in which with increasing of hydrogen concentration the transformation temperature $\alpha \rightarrow \beta$ decreases from 863°C for pure zirconium to $\sim 547\text{ }^{\circ}\text{C}$ for zirconium with the hydrogen concentration $\sim 6\text{ at. \%}$.

Hydrogen saturation at the temperature slightly lower the temperature $\alpha \rightarrow \beta$ -transformation leads to transformation consisting of transition from α - to two phase ($\alpha+\beta$)-region with further transition into single β -region during increasing of the hydrogen concentration [37].

In α -Zr the thermal solubility of hydrogen is very low. It's $\sim 6\text{ at. \%}$ ($\sim 600\text{ ppm}$) at the temperature of the eutectoid transformation. Also, the hydrogen concentration rapidly decreases with temperature decreasing. At a room temperature the hydrogen thermal solubility of α -Zr isn't higher 1 ppm. In high-temperature β -Zr hydrogen dissolves up to $\sim 50\text{ at. \%}$ [38].

The hydrogen precipitation is happened at exceeding of the hydrogen

solubility in zirconium alloys. Moreover, there are three types of hydrides which depend on the hydrogen concentration and cooling rate: metastable ZrH , $\text{ZrH}_{1.5}$ (fcc), and stoichiometric ZrH_2 (fcc). Their composition may slightly deviate below a temperature of 500°C . The formation of hydride phase consists of simultaneously movement of Zr atoms and hydrogen atoms due to martensitic transformations [39]. Hydrogen saturation Zr–1Nb alloy leads to precipitation of needle hydride phases at temperature 750°C which have length $10\text{ }\mu\text{m}$ and thick more than $1\text{ }\mu\text{m}$.

1.1.2 Hydrogen solubility in zirconium

Hydrogen is a solid solution in zirconium, but when the concentration of hydrogen absorbed is reached the solubility limit point (LMP), hydrogen becomes saturated. As a result, the excess hydrogen is released into the form of hydrides [40–43]. The temperature, at which hydrides are formed, called the temperature of the maximum hydrogen solubility. The low hydrogen solubility in zirconium leads to the formation of brittle hydrides [44]. Decreasing of the hydrogen solubility with increasing temperature there is also in niobium and titanium.

The hydrogen solubility of zirconium alloys increases under the influence of radiation [16, 42, 45, 46]. It can be related to the hydrogen capture by defects created by irradiation such as vacancy clusters [16]. In article [17] it was shown that one vacancy can contain up to nine hydrogen atoms.

Hydrogen diffuses into the hcp structure of zirconium through tetrahedral and octahedral pores. HCP zirconium has two tetrahedral and one octahedral pores [47]. There are several assumptions about the position of hydrogen atoms in pores. The simplest of these is a geometric criterion based on the consideration of the stability of the packing spheres. The method is based on the dependence of the coordination environment on the ratio $R_{\text{H}}/R_{\text{M}}$ (R_{H} , R_{M} – the radii of hydrogen and metal atoms) [48, 49]. The authors [48] consider that octahedral pores are predominantly filled at $0,41 \leq R_{\text{H}}/R_{\text{M}} \leq 0,73$, while at $0,22 \leq R_{\text{H}}/R_{\text{M}} \leq 0,41$ the process of saturation of the metal is began with the filling

of tetrahedral pores. In α -Zr, where there is $R_H/R_{Zr}=0.2875$, hydrogen preferably fills the tetrahedral pores.

1.1.3. Methods for protecting zirconium alloys from hydrogen embrittlement

A lot of works, which are connected with the prevention of corrosion zirconium alloys and their reduction of hydrogen permeability, are devoted to the formation of coatings from metal oxides and nitrides. For example, the Al_2O_3 coating is chemically stable and has a low growth rate at high temperatures [50]. However, the formed Al_2O_3 layer on the surface of zirconium alloys is prone to cracking during the loading of nuclear fuel because of its brittleness.

Coatings of titanium oxide TiO_2 and zirconium oxide ZrO_2 are very interested to researchers, due to they have corrosion resistance, low the hydrogen diffusion coefficient and the thermal stability. Despite a lot of adventures, these coatings have low adhesion and resistance to the high temperature oxidation. Moreover, the local increasing of value is observed at phase transitions that leads to formation of micro cracks.

In articles [51, 52] nitride coatings ZrN, CrN, TiN and their combinations are used for protection structural materials. It's known that these coatings have high wear resistance, hardness, thermal and corrosion resistances. In papers [53, 54] coatings TiN formed by vacuum ion-plasma methods leads to significant decreasing of the hydrogen diffusion throw Ni and stainless steel membranes. Thin film of titanium nitrogen deposited on fuel cladding of HT-9 и MA957steels significantly improves mechanical strength of alloys, thermo resistance and also forms the diffusion barrier for the nuclear fuel into the fuel cladding [55]. The protective coating of titanium nitride forms a thin oxide layer on the surface. The formation of the oxide film on TiN coating additionally increases the corrosion resistance [56]. Despite a number of advantages, there is the problem of adhesive resistance for these coatings.

The addition of yttrium into zirconium alloys has a positive effect on corrosion resistance and protection from hydrogen embrittlement. Thus, the

influence of yttrium addition with various concentrations (0.1–0.2 wt%) on hydrogen sorption of Zr–1Nb and Zr–2.5Nb alloys are observed in [7, 25]. In these articles the hydrogen concentration decreased more than twice as compared to the initial Zr–1Nb with the yttrium addition of 0.2 wt% during hydrogen saturation at 400 ° C for 6 h. There is also the reduction of the intragranular hydrides formation. However, increasing of the corrosion and decreasing of the hydrogen resistances are observed while the yttrium/niobium ratio is varied and the working temperature is grown [7].

Recently, methods of surface modification by electron and ion beams, laser irradiation and ion implantation have been widely used [57, 58]. The reduction of hydrogen permeability by these methods is associated with a change in the microstructure of the near-surface layer. PIII belongs to one of such methods. During PIII a high negative bias voltage is applied to the target (sample), which accelerates positively charged ions [59]. Implantation leads to a change of the elemental composition, microstructure, transfer and redistribution of vacancies and impurities in the implanted layer, also it effects on the mechanical properties of the modified material [60]. In addition, as a result of the modification, intermetallide compounds and solid solutions with high concentration are formed [61, 62]. This method of modification eliminates the adhesive strength problem which is an essential criterion for thin-film coatings. It is known that titanium, which is implanted in steel, nickel, aluminum, improves hardness, tribological properties, corrosion resistance [63, 64].

1.2.3 Vacuum-arc plasma immersion ion implantation

PIII is a method of modifying the surface by accelerated ions from the plasma applying a high voltage pulse bias. PIII allows the introduction of ions in the target volume of the various shapes and possible modification of the deep layers of materials. During PIII in the vacuum chamber in gas-discharge plasma, the ions are generated, accelerated and implanted into the sample when the high-voltage pulse passes through the sample holder. The main difference of this method from the ion implantation is the influence of the high ions density of pulse (10 ...

500 mA/cm²) in the energy range 1 ... 100 keV on the sample surface. A high density of ion flow and speed set of dose (during the first microseconds implanted dose is 10¹¹ ion / cm²) cause heating of the samples in the temperature range from 100 to 950 °C [65].

The production of thin-film coatings from an arc discharge plasma proceeds according to the following scheme: a vacuum arc which arises between the cathode and the anode evaporates the cathode material. The low-pressure arc discharge exists in rapidly moving cathode spots. The deposition from the plasma of the evaporated material is occurred at high and controlled energies. This provides heating and thermal activation of the substrate, cleaning of the substrate due to ion bombardment, high accuracy and reproducibility during the deposition of the coating. In the vacuum-arc method, the substrate can become very hot, so this method is not suitable for the deposition of thin films on low-melting materials.

One of the disadvantages of the vacuum arc is the presence of microdroplet phases in the plasma (Figure 1.4), which are metal particles with a size of 0.1–10 µm emitted by the cathode spot. Microdroplets deposited on the substrate leads to the decrease of operating coating characteristics such as wear and corrosion resistance [66, 67]. Modern installations minimize this factor: reduce the size and number of micro droplet phases. Plasma filters (PF) are used to eliminate the micro-droplet phases.

Electromagnetic fields are used to control the movement of the arc over the cathode for achieving uniform erosion. This also reduces the number of microdroplets.

The vacuum-arc deposition method provides high adhesion and deposition rate of coatings (~ 10 µm/h) due to the high plasma ionization degree (20–100%) and high current density. Also, it has a wide operating pressure range (10⁻¹–10⁻⁴ Pa) compared to magnetron sputtering [68–70].

Nowadays the problem of hydrogen embrittlement is not solved despite the variety of methods for protecting zirconium alloy from the penetration of hydrogen.

There is no optimal method that reduces diffusion into zirconium alloys. All methods considered above have disadvantages and advantages.