

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки 03.03.02 «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ВАКАНСИЯМИ В АЛЬФА-ЦИРКОНИИ И В АЛЬФА-ТИТАНЕ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

УДК 669.296:669.788+6669.295.5:669.788

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б52	Ли Хэньюй		

Руководитель ВКР

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

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЭФ	Святкин Л. А.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Конотопский В. Ю.	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Скачкова Л. А.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Запланированные результаты обучения по программе

Код результата	Результат обучения (выпускник способен)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные компетенции</i>		
Р1	Использовать основные этапы и закономерности исторического развития общества, основы философских, экономических, правовых знаний для формирования мировоззренческой, гражданской позиций и использования в различных сферах жизнедеятельности	Требования ФГОС3+ (ОК-1, ОК-2, ОК-3, ОК-4)
Р2	К самоорганизации и самообразованию, работать в коллективе, к коммуникации в устной и письменной формах, в том числе на иностранном языке, толерантно воспринимать социальные, этические и культурные различия, использовать методы и средства физической культуры, приёмы первой помощи и методы защиты в условиях ЧС.	Требования ФГОС3+ (ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-8, ОК-9)
<i>Общепрофессиональные компетенции</i>		
Р3	Использовать в профессиональной деятельности базовые естественнонаучные знания, современные концепции и ограничения естественных наук, использовать фундаментальные знания разделов общей и теоретической физики, математики для создания моделей и решения типовых профессиональных задач, в том числе с использованием знаний профессионального иностранного языка.	Требования ФГОС3+ (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3, ОПК-7)
Р4	Понимать сущность и значение информации, соблюдать основные требования информационной безопасности, использовать методы, способы, средства получения и хранения информации, решать стандартные задачи на основе информационной и библиографической культуры.	Требования ФГОС3+ (ОПК-4, ОПК-5, ОПК-6)
Р5	Получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах, критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, нести ответственность за последствия своей инженерной деятельности.	Требования ФГОС3+ (ОПК-8, ОПК-9)
<i>Профессиональные компетенции</i>		

P6	<u>Научно-исследовательская деятельность</u> Проводить научные теоретические и экспериментальные исследования в областях: материаловедения, атомной и ядерной физики, водородной энергетики, физики плазмы с помощью современной приборной базы с использованием специализированных знаний физики и освоенных профильных дисциплин.	Требования ФГОСЗ+ (ПК-1, ПК-2)
P7	<u>Научно-инновационная деятельность</u> Применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований, а также профессиональные знания и умения в результате освоения профильных дисциплин для проведения физических исследований в инновационных областях науки, используя современные методы обработки, анализа и синтеза информации.	Требования ФГОСЗ+ (ПК-3, ПК-4, ПК-5)
P8	<u>Организационно-управленческая</u> Использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований, участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме, понимать и применять на практике методы управления в сфере природопользования	Требования ФГОСЗ+ (ПК-6, ПК-7, ПК-8)
P9	<u>Педагогически-просветительская</u> Проектировать, организовывать, анализировать педагогическую деятельность, владеть последовательностью изложения материала с использованием междисциплинарных связей физики с другими дисциплинами, участвовать в информационно-образовательных мероприятиях по пропаганде и распространению научных знаний	Требования ФГОСЗ+ (ПК-9)

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

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

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

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы

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

Студенту:

Группа	ФИО
150Б52	Ли Хэньюй

Тема работы:

Особенности взаимодействия водорода с вакансиями в альфа-цирконии и в альфа-титане: расчеты из первых принципов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Водород-вакансионные комплексы в решетке альфа-циркония и альфа-титана.
--	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	– Обзор литературных источников; – Оптимизация атомной структуры и релаксация решетки циркония, титана и систем Zr-H и Ti-H при различной концентрации водорода и вакансий; – Расчет энергии связи водорода и энергии образования вакансии в металле; – Вычисление распределения валентной электронной плотности в системах Zr-H и Ti-H при различной концентрации водорода и вакансий; – Расчет времени жизни позитронов в водород-вакансионных комплексах; – Анализ полученных результатов; – Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; – Социальная ответственность; – Заключение.
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	– Расчетные ячейки и оптимизированные структуры систем Zr-H и Ti-H при различных концентрациях водорода и вакансий; – Распределение электронной и позитронной плотности вблизи водород-вакансионных комплексов в решетках циркония и титана.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Скачкова Лариса Александровна
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Конотопский Владимир Юрьевич
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
1. Основные свойства систем Zr-H и Ti-H 2. Методика расчета 3. Результаты и обсуждение 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	д.т.н., доцент		
Ассистент	Святкин Л. А.	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б52	Ли Хэньйой		

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

Студенту:

Группа 150Б52		ФИО Ли Хэньюй	
Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	03.03.02 Физика

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Принять по действующим ценам.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	_____
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Ставки НДС (20%) и социального калого (30%).

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	_____
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Выполнить.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Альтернативы проведения НИ
3. График проведения и бюджет НИ
4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа 150Б52	ФИО Ли Хэньюй	Подпись	Дата

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа		ФИО	
150Б52		Ли Хэньюй	
Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	03.03.02 Физика

Тема ВКР:

Особенности взаимодействия водорода с вакансиями в альфа-цирконии и в альфа-титане: расчеты из первых принципов	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	— Техническим средством является персональной электронно-вычислительной машины (ПЭВМ). Методы технологии компьютерного моделирования имеют высокую безопасность для исследователей, но при выполнении работ с помощью ПЭВМ также возможно взаимодействуют с некоторыми вредными факторами: Микроклимат Электромагнитное излучение Недостаточная освещенность Недостаточное освещение Поражение электрическим током Возникновения пожара; Работа компьютера осуществляется за счет питания от сети переменного тока напряжением 220 В.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: — специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; — организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	— СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. — СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы. — ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные

	производственные факторы. Классификация. – СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*. – ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Термины и определения. – ГОСТ Р 22.0.02-2016 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	2. Характеристика факторов изучаемой производственной среды, описывающих процесс взаимодействия человека с окружающей производственной средой: Микроклимат Электромагнитное излучение Недостаточная освещенность Недостаточное освещение Поражение электрическим током Возникновения пожара.
3. Экологическая безопасность:	3. Факторы рабочего места, влияющие на окружающую среду: Выброс в атмосферу рабочего газа; Выброс в атмосферу химических веществ;
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	4. Защита в чрезвычайных ситуациях: – Возникновение возгорания; – Поражение оператора установки электрическим током; □ – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. указать наиболее типичную ЧС.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б52	Ли Хэньюй		

Школа Инженерная школа ядерных технологий

**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

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

Уровень образования бакалавриат

Направление подготовки 03.03.02 «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

Период выполнения _____

Форма представления работы:

бакалаврская работа

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

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.03.2018	Аналитический обзор литературы.	15
16.04.2018	Исследование атомной структуры системы цирконий-водород и титан-водород в присутствии вакансий.	15
10.09.2018	Изучение распределения валентной электронной плотности вблизи водород-вакансионных комплексов в решетках α -циркония и α -титана.	10
18.02.2019	Расчет времени жизни позитронов и распределения их плотности вблизи водород-вакансионных комплексов в решетках α -циркония и α -титана.	15
30.04.2019	Анализ результатов.	10
25.05.2019	Социальная ответственность.	15
25.05.2019	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.	15
25.05.2019	Заключение.	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Святкин Л. А.	к.ф.- м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

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

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 63 страницы, 10 рисунков, 17 таблиц, 30 литературных источников, 0 приложений.

Ключевые слова: система цирконий-водород, система титан-водород, вакансии, расчеты из первых принципов, водородное охрупчивание.

Объектом исследования являются водород-вакансионные комплексы в решетке альфа-циркония и альфа-титана.

Цель работы – теоретическое изучение особенностей взаимодействия между атомами водорода и вакансиями в кристаллических решетках альфа-циркония и альфа-титана. Расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием метода псевдопотенциала, реализованного в пакете программ ABINIT.

В процессе исследования проводились: оптимизация атомной структуры и релаксация решетки систем Zr-H и системы Ti-H при различной концентрации водорода и вакансий; расчет энергии образования вакансий и энергии связи водорода в металле; расчет времени жизни позитронов вблизи водород-вакансионных комплексов; изучение распределения электронной и позитронной плотностей вблизи водород-вакансионных комплексов в решетках α -циркония и α -титана.

В результате исследования установлено, что присутствие атомов водорода в решетке циркония и титана уменьшает энергию образования вакансий (на 0,13-0,35 эВ), а образование вакансий, в свою очередь, приводит к увеличению энергии связи водорода с металлами (на 0,13–0,35 эВ).

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: растворение водорода понижает время жизни позитронов в цирконии на 1-3 пс, и практически не влияет на время жизни позитронов в титане; размещение водорода в тетраэдрических междоузлиях вблизи вакансии снижает время жизни позитрона в ней на 11-12 пс как в цирконии, так и в титане.

Степень внедрения: XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».

Область применения: результаты исследований могут быть использованы для прогнозирования поведения металлов под воздействием различных внешних факторов и поиска новых способов защиты изделий из циркониевых и титановых сплавов от их водородного охрупчивания.

Экономическая эффективность/значимость работы заключается в изучении особенностей взаимодействия водорода с вакансиями в цирконии и титане на микроскопическом уровне, что может быть использовано в дальнейшем для разработки новых мер защиты конструкционных материалов атомной энергетики и аэрокосмической отрасли от их водородного охрупчивания.

В будущем планируется рассмотреть влияние легирующих элементов в решетках α -циркония и α -титана на взаимодействие водорода с вакансиями.

Оглавление

Введение.....	14
Глава I Основные свойства системы Zr-H и Ti-H.....	16
1.1 Атомная структура	16
1.2 Водородное охрупчивание	18
1.3 Позитронная аннигиляционная спектроскопия.....	19
Глава II Методика расчета.....	21
2.1 Метод проекционных присоединенных волн	21
2.2 Реализация метода проекционных присоединенных волн в ABINIT	24
2.2.1 Базовая трансформация	24
2.2.2 Плотность.....	25
2.3 Нелокальные проекторы	26
2.4 Расчет позитронов	27
2.5 Время жизни позитрона	28
Глава III Результаты и обсуждение	29
3.1 Оптимизация и релаксация атомной структуры	29
3.2 Энергия образования вакансий и энергия связи водорода.....	30
3.3 Распределение плотности заряда	35
Глава IV Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	42
4.1 Организация и планирование работ.....	42
4.1.1 Продолжительность этапов работ	43
4.2 Расчет сметы затрат на выполнение проекта.....	48
4.2.1 Расчет затрат на материалы.....	48

4.2.2 Расчет заработной платы	49
4.2.3 Расчет затрат на социальный налог	49
4.2.4 Расчет затрат на электроэнергию	50
4.2.5 Расчет амортизационных расходов	50
4.2.6 Непосредственно учитываемые расходы.....	51
4.2.7 Расчет прочих расходов.....	51
4.2.8 Полная стоимость исследования	51
Вывод	52
Глава V Социальная ответственность	53
5.1 Производная безопасность	53
5.2 Анализ вредных факторов	53
5.2.1 Микроклимат	53
5.2.2 Электромагнитное излучение	54
5.2.3 Недостаточная освещенность	55
5.3 Анализ опасных факторов.....	57
5.3.1 Статическое электричество.....	57
5.3.2 Возникновения пожара.....	57
5.4 Экологическая безопасность	58
5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	58
5.6 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	58
Заключение	60
Список литературы	61

Введение

Исследования последних десятилетий показали, что переходные металлы часто обладают сильной способностью поглощать водород [1,2]. Однако сильная способность абсорбировать водород приводит к снижению пластичности материалов. Это явление называется водородным охрупчиванием. Существует много механизмов образования водородного охрупчивания [3]. В основном мы обсуждаем водородное охрупчивание, вызванное комплексами, образованными водородом и вакансиями. В предыдущих исследованиях основное внимание было уделено природе водородного охрупчивания [4], но было сделано мало исследований по механизму водородного охрупчивания.

Цирконий и титан с ГПУ структурой представляют собой типичные переходные металлы с сильным сродством к водороду [5] и широко используемые в качестве конструкционных материалов в атомной энергетике и авиакосмической промышленности, соответственно. Элементы конструкций из этих материалов в процессе эксплуатации подвергаются воздействию высоких концентраций водорода [6], а наличие высоких температур ускоряет процессы проникновения и накопления водорода в металлах и сплавах. Водород и вакансии в решетке образуют различные водород-вакансионные комплексы, очевидно, что эти комплексы являются основным фактором водородного охрупчивания. Для описания металл-водородных систем часто используются полуэмпирические методы расчета и расчета из первых принципов [7]. Используя их, характеристики взаимодействия водорода с палладием можно выявить на микроскопическом уровне. Термин «из первого принципа» означает, что необходимо исходить из основных законов физики без каких-либо дополнительных предположений и эмпирических подходов к выводам и вычислениям. Наиболее успешным и перспективным устройством для описания электронной структуры материалов из первых принципов является теория функционала электронной плотности.

Целью данной работы является теоретическое изучение особенностей взаимодействия между атомами водорода и вакансиями в кристаллических

решетках альфа-циркония и альфа-титана. Расчеты проводились методом функционала электронной плотности с использованием метода псевдопотенциала.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Ознакомиться с особенностями взаимодействия водорода с цирконием и титаном.
2. Изучить метод псевдопотенциала и особенности его применения.
3. Провести оптимизацию атомной структуры и релаксацию решетки систем Zr-H и Ti-H при концентрации водорода и вакансий ~ 3 и 6 ат.%.
4. Рассчитать энергии образования вакансий и энергии связи водорода в металлах при различной конфигурации комплексов водород-вакансия.
5. Вычислить распределения валентной электронной плотности в системах Zr-H и Ti-H при концентрации водорода и вакансий ~ 3 и 6 ат.%.
6. Рассчитать время жизни позитронов и распределение их плотности в водород-вакансионных комплексах.
7. Выявить особенности взаимодействия водорода с вакансиями в решетках α -циркония и α -титана.

В данной работе мы изучали взаимодействие атомов водорода с вакансиями в системах Zr-H и Ti-H при различных концентрациях водорода. Первая часть этой статьи описывает основные характеристики систем Zr-H и Ti-H, включая атомную структуру и фазовые переходы систем. Вторая часть описывает метод расчета из первых принципов. В третьей части представлены результаты расчетов атомной и электронной структур для каждой из рассмотренных систем.

Глава I Основные свойства системы Zr-H и Ti-H

1.1 Атомная структура

Цирконий и титан являются двумя типичными переходными металлами: они имеют гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру при нормальной температуре и давлении, но они претерпевают фазовый переход, когда образуют двойную систему с водородом. Фазовая диаграмма цирконий-водород и фазовая диаграмма титан-водород приведены на рисунках 1 и 2, соответственно.

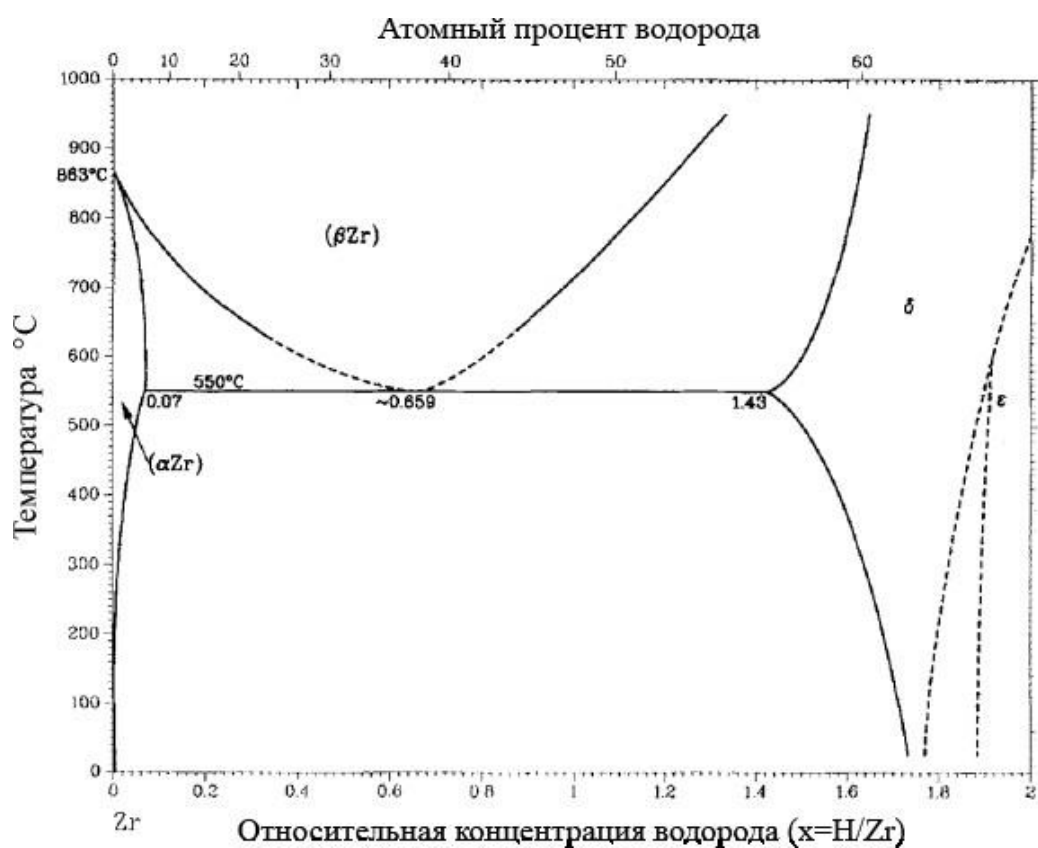


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы Zr-H [8]

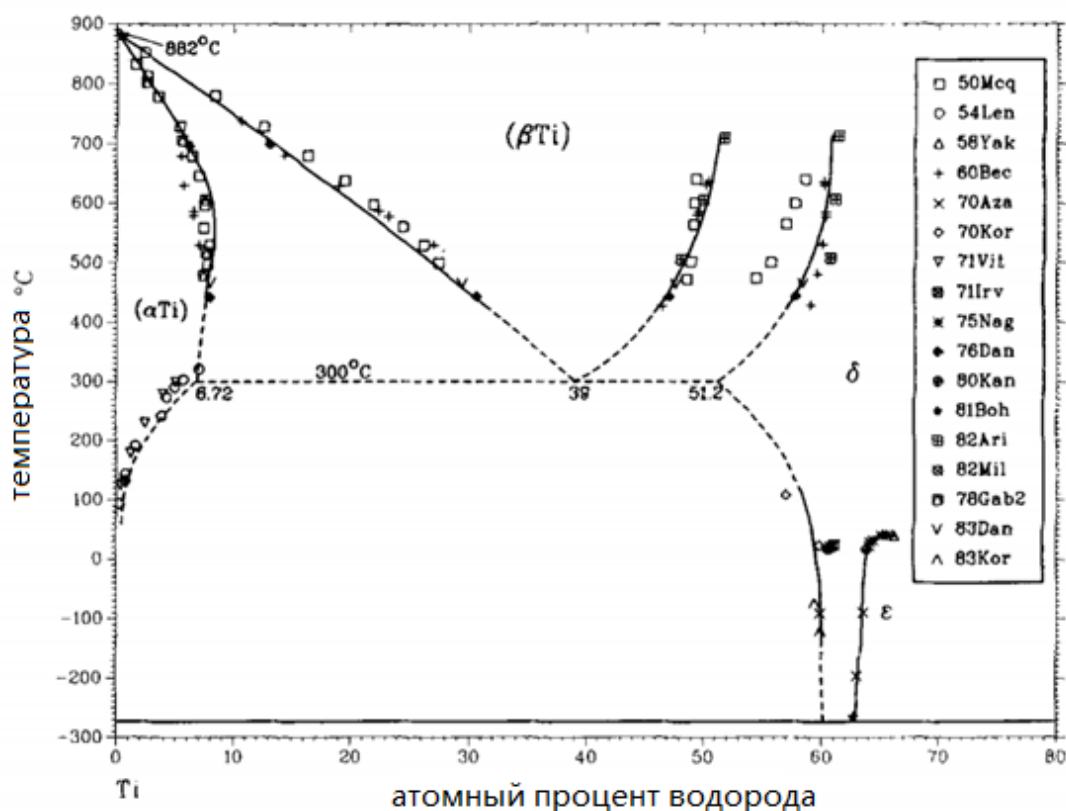


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы Ti-H [9]

Равновесные термодинамические свойства системы Zr-H сложны. На рисунке 1 приведена фазовая диаграмма системы Zr-H, обобщенная в [10]. Чистый цирконий имеет три фазы: α , β и ω -фазы. Фаза α -циркония имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру с постоянными решетки $a = 2,9511 \text{ \AA}$, $c = 4,6843 \text{ \AA}$ и является основным состоянием чистого циркония. Когда температура поднимается до 1136 К, происходит фазовый переход из α -фазы в β -фазу, имеющую объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру с постоянной решетки $a = 3,58 \text{ \AA}$. Помимо повышения температуры, фазовый переход из α -фазы в ω -фазу также происходит при увеличении давления. В эксперименте [11] было обнаружено значительное снижение $\Delta R/R_0$ при давлении около 3,5 ГПа. ω -фаза циркония имеет постоянные решетки $a = 5,036 \text{ \AA}$, $c = 3,109 \text{ \AA}$. Как показано на рисунке 1, максимальная растворимость водорода в α -фазе циркония составляет 5,9 ат.% ($H/Zr = 0,063$) и наблюдается при 823 К. С увеличением концентрации водорода, δ -фаза появляется в системе Zr-H, имеющей гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Считается, что когда концентрация водорода составляет

$x = H / Zr < 1,43$, система Zr-H состоит из α и δ -фаз. Концентрация водорода, выбранного в нашем процессе расчета, составляет 3% и 6%, что соответствует α -цирконию на фазовой диаграмме. Согласно рисунку 2 как и цирконий, титан находится в α -фазе при всех концентрациях, которые мы рассчитываем.

1.2 Водородное охрупчивание

Водородное охрупчивание - это процесс, при котором гидридообразующие металлы, такие как титан, ванадий, цирконий, тантал и ниобий, становятся хрупкими и разрушаются из-за введения и последующей диффузии водорода в металл [12]. Феномен «водородного охрупчивания» впервые был описан в 1875 году.

Водородное охрупчивание можно приблизительно разделить на несколько различных категорий:

1. охрупчивание, возникающее в результате образования гидридов (например, циркония, титана и урана)
2. Охрупчивание, возникающее в результате реакции между водородом и некоторыми примесями или добавлением сплава в металл.
3. Охрупчивание, вызванное водородом, который адсорбируется или поглощается металлом (поверхностное растрескивание 304L при испытании на водороде и обратимое охрупчивание стали) [13].

Другие исследователи перечисляют, в качестве четвертой категории, образование пузырей или растрескивание водорода, вызванное внезапным снижением растворимости при охлаждении насыщенных водородом образцов, длительной катодной зарядкой и другими методами, которые производят пузырьки газа высокого давления. Эта последняя названная форма охрупчивания, очевидно, связана с повышением давления газа в микротрещинах и пустотах.

Охлаждение гидридов и охрупчивание водородной реакцией достаточно хорошо изучены, однако, несмотря на большую концентрацию усилий, направленных на понимание процесса водородного охрупчивания, механизм

водородного охрупчивания остается не до конца ясным. По крайней мере, выделяют три механизма водородного охрупчивания:

1. Снижение поверхностной энергии за счет адсорбции водорода.
2. Снижение энергии связи за счет взаимодействия водорода с электронами *d*-оболочки.
3. Повышение внутреннего давления газа из-за выделения водорода во внутренних пустотах

Изучение механизма водородного охрупчивания очень полезно при разработке новых мер защиты металла от его охрупчивания. Поэтому данная работа посвящена теоретическому изучению взаимодействия водорода с вакансиями, которое может служить одним из факторов, ускоряющих процесс водородного охрупчивания материалов.

1.3 Позитронная аннигиляционная спектроскопия

1.3.1 Спектроскопия аннигиляционного времени жизни позитронов

Спектроскопия аннигиляционного времени жизни позитронов (PALS) – это метод неразрушающей спектроскопии, который позволяет изучать различные явления и свойства материалов в атомном масштабе [14]. Спектроскопия аннигиляционного времени жизни позитронов измеряет время, прошедшее между имплантацией позитрона в материал и испусканием аннигиляционного излучения. Как только позитрон имплантируется в материал, он быстро нагревается (~ 10 пс) и затем либо аннигилирует в результате взаимодействия с электронами, либо образует позитроний. В материале позитроний ищет поры, в которых существует вероятность того, что позитроний, отскакивая от стенок пор, может аннигилировать, испуская γ -лучи, которые можно обнаружить с помощью подходящих детекторов. Таким образом, время жизни позитрона может быть использовано для определения размера пор образца. Типичными примерами являются мельчайшие атомные дефекты в кристаллах, металлах, полупроводниках и полимерах или химические структуры в жидкостях и биологических системах [15].

1.3.2 Позитронная аннигиляционная спектроскопия

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (PAS) в последние годы становится все более ценным инструментом для исследования электронных и дефектных структур материалов [16]. Благодаря способности позитрона аннигилировать от множества конкретных состояний в твердых телах, от расширенного состояния в бездефектной решетке до сильно локализованных состояний в дефектах решетки, позитронная аннигиляционная спектроскопия может дать уникальную информацию о различных свойствах материалов. Уникальные аспекты позитронной аннигиляционной спектроскопии возникают из-за того факта, что процесс аннигиляции позитрон-электронной пары, который происходит при испускании γ -лучей, может дать подробную информацию как о плотности электронов, так и об импульсах электронов в области, в которой позитрон аннигилирует. Однако для правильной интерпретации экспериментальных данных часто требуется сравнивать измеренные величины с рассчитанными.

Глава II Методика расчета

2.1 Метод проекционных присоединенных волн

В 1994 году Блох первый раз выдвинул теорию метода проекционных присоединенных волн (ППВ) в работе [17]. Блох предоставил расчеты электронной структуры новым методом ППВ, который подразделялся на две части: (i) разработанный Андерсеном метод присоединенных плоских волн [18,19] и (ii) метода Корринги-Кон-Ростокера [20,21]. Метод псевдопотенциала основан на сохраняющем норму *ab initio* псевдопотенциале, который изобретен Хаманном, Шлутером и Чиангом [22].

Метод ППВ комбинирует метод присоединенных плоских волн и метод псевдопотенциала, поэтому в рамках метода ППВ можно рассчитывать энергии кристаллов и определять их структуру, основываясь на полноволновой функции и с относительно небольшой ошибкой.

Рассмотрим гильбертово пространство всех волновых функций, ортогональных состояниям ядра. Физически важные волновые функции в этом гильбертовом пространстве демонстрируют сильные колебания, которые делают процедуру численных вычислений громоздкой. Поэтому волновые функции этого гильбертова пространства преобразуют в новое, так называемое псевдо гильбертово пространство. Преобразование физических волновых функций валентных электронов (ВЭ) в фиктивные волновые псевдо функции, таким образом, должно быть линейным, и оно преобразует физически значимые волновые функции ВЭ в вычислительно-удобные волновые псевдо функции. Волновая функция ВЭ представляет собой полную одноэлектронную волновую функцию Кона-Шэма и ее не следует путать с многоэлектронной волновой функцией. Все величины, связанные с псевдо-представлением волновых функций, далее будут обозначаться тильдой.

Из всего сказанного выше, оператор, который обращает волновые псевдо функции в волновые функции ВЭ, называется T

$$|\phi\rangle = T|\tilde{\phi}\rangle, \quad (2.1)$$

где $|\phi\rangle$ – это волновая функция ВЭ, $|\tilde{\phi}\rangle$ – это волновая псевдо функция. Мы рассматриваем только преобразования, отличные от тождества, суммой локальных вкладов $\hat{T}_R$.

$$T = 1 + \sum_R \hat{T}_R \quad (2.2)$$

Каждый локальный оператор $\hat{T}_R$ действует только в пределах некоторого региона Ω_R , охватывающего атом. Это означает, что истинные и псевдо волновые функции совпадают вне атомов. Местные условия $\hat{T}_R$ определяются по формуле

$$|\phi_i\rangle = (1 + \hat{T}_R) |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.3)$$

где $|\phi_i\rangle$ – это парциальные волны, $|\tilde{\phi}_i\rangle$ – это парциальные псевдо волны. Используя тот факт, что в пределах области разложения каждая волновая псевдо функция может быть разложена на парциальные псевдо волны:

$$|\tilde{\phi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i. \quad (2.4)$$

Когда $|\phi_i\rangle = T |\tilde{\phi}_i\rangle$, соответствующая волновая функция ВЭ имеет вид:

$$|\phi\rangle = T |\tilde{\phi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i. \quad (2.5)$$

В формуле (2.4) и (2.5) c_i – это коэффициенты разложения по парциальным волнам, поэтому можно получить формулу для волновой функции:

$$|\phi\rangle = |\tilde{\phi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i. \quad (2.6)$$

Так как преобразование T было линейным, то коэффициенты c_i тоже линейные, следовательно, коэффициенты являются скалярными произведениями:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi} \rangle, \quad (2.7)$$

где $\langle \tilde{p}_i |$ – это проекционные функции, удовлетворяющие условиям:

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$$

и

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi}_j \rangle = \delta_{ij}$$

Наиболее общей формой для проекционных функций является:

$$\langle \tilde{p}_i | = \sum_j (\{ \langle f_k | \tilde{\varphi}_j \rangle \})_{ij}^{-1} \langle f_j |, \quad (2.8)$$

где $|\tilde{f}_i\rangle$ – это любая независимая линейная функция.

Из всего сказанного выше:

$$T = 1 + \sum_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (2.9)$$

И волновая функция ВЭ может быть получена из волновой псевдо функции посредством:

$$|\phi\rangle = |\tilde{\phi}\rangle + \sum_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi} \rangle. \quad (2.10)$$

Три величины, которые определяют это преобразование: (i) парциальные волны $|\varphi_i\rangle$ (ii) парциальные псевдо волны $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ и (iii) проекционные функции $\langle \tilde{p}_i |$.

Для любого оператора:

$$\bar{A} = T^\dagger A T = A + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle (\langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle - \langle \tilde{\varphi}_i | A | \tilde{\varphi}_j \rangle) \langle \tilde{p}_j |, \quad (2.11)$$

где T определяется по формуле (2.7). Формула (2.11) носит локальный характер, поэтому для действительно нелокальных операторов необходимо добавить в формуле (2.11) поправку ΔA .

$$\Delta A = \sum_i |\tilde{p}_i\rangle (\langle \varphi_i | - \langle \tilde{\varphi}_i |) A (1 - \sum_j |\tilde{\varphi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j |) + (1 - |\tilde{p}_j\rangle \langle \tilde{\varphi}_j |) A (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |, \quad (2.12)$$

где ΔA – поправка для действительно нелокальных операторов.

Когда оператор A не может быть легко оценен в плоском волновом разложении нам нужно ещё добавить выражение с правой стороны формулы (2.11):

$$B - \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_i | B | \tilde{\varphi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j |, \quad (2.13)$$

где B – произвольный оператор, локализованный в описываемых областях. Например, используя поправку в формуле (13) можно отменить кулоновскую

особенность в части плоской волны и получить выражение, которое менее чувствительно к сокращению числа плоских волн.

Из всего сказанного выше можно получить формулу для любого оператора в методе ППВ:

$$\bar{A} = T^\dagger A T = A + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle (\langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle - \langle \bar{\varphi}_i | A | \bar{\varphi}_j \rangle) \langle \tilde{p}_j | + \Delta A + B - \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_i | B | \tilde{\varphi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \quad (2.14)$$

По формуле (2.14) можно получить любые операторы, которые нужны при решении уравнения Шредингера и получения полной энергии плотности электронов.

2.2 Реализация метода проекционных присоединенных волн в ABINIT

В первом разделе были приведены основы теории метода ППВ, но в процессе фактического расчета нам нужно ввести новые символы и выражения. Полезные подробности можно найти в работах [18,23,24,25]. В данном разделе мы приведем обозначения и формализм, описанный в работе.

2.2.1 Базовая трансформация

Волновые функции ϕ_{nk} с индексом n , соответствующим суммированию по зонам и k , индексирующим k -точки, получаются, начиная с псевдо функции $\tilde{\phi}_{nk}$, используя линейное преобразование, согласно формуле (2.8):

$$|\phi_{nk}\rangle = |\tilde{\phi}_{nk}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_{nk} \rangle. \quad (2.15)$$

Индекс i обозначает позицию атома $\vec{R}$, момент импульса (l, m) и дополнительный индекс n для маркировки различных парциальных волн для одного и того же узла кристаллической решетки и момента количества движения. Вне сферы ППВ парциальная волна и парциальная псевдо волна одинаковы.

Мы используем две сетки точек: радиальная – внутри сферы ППВ и регулярная – во всей расчетной ячейке. Как следствие, с одной стороны, парциальные волны ВЭ и проекционные функции разделяются на угловые и радиальные компоненты:

$$\begin{aligned}
\phi_i(\vec{r}) &= \frac{\phi_{n_i l_i}(r)}{r} S_{l_i m_i}(\hat{r}) \\
\tilde{\phi}_i(\vec{r}) &= \frac{\phi_{n_i l_i}(r)}{r} S_{l_i m_i}(\hat{r}) \\
\tilde{p}_i(\vec{r}) &= \frac{p_{n_i l_i}(r)}{r} S_{l_i m_i}(\hat{r}).
\end{aligned} \tag{2.16}$$

$S_{l_i m_i}(\hat{r})$ — это реальные сферические гармоники. С другой стороны, псевдодифференциальные волновые функции раскладываются по плоским волновым функциям:

$$\tilde{\phi}_{nk}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_{nk}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \tag{2.17}$$

где Ω — объем элементарной ячейки.

2.2.2 Плотность

Согласно формуле (2.15) плотность валентного заряда:

$$n_v(\vec{r}) = \sum_{nk} f_{nk} |\phi_{nk}|^2 = \tilde{n}(\vec{r}) + n^1(\vec{r}) - \tilde{n}^1(\vec{r}). \tag{2.18}$$

с коэффициентами разложения f_{nk} . Различные компоненты общей плотности заряда относятся к:

$$\begin{cases}
\tilde{n}(\vec{r}) = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\phi}_{nk} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \tilde{\phi}_{nk} \rangle \\
n^1(\vec{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \phi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_j \rangle, \rho_{ij} = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\phi}_{nk} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_{nk} \rangle \\
\tilde{n}^1(\vec{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \tilde{\phi}_j \rangle
\end{cases} \tag{2.19}$$

Псевдо-плотность заряда $\tilde{n}$ аналогична величине, полученной в случае сохранения нормы, тогда как n^1 и $\tilde{n}^1$ представляют собой истинную и псевдоризированную парциальные плотности, которые определены только в областях ППВ. ρ_{ij} —матрица играет роль матрицы плотности для сферической области вокруг атомов.

Согласно статье Крессе и Джоберта [26], плотность разлагается на три компоненты для расчета энергии Хартри:

$$\underbrace{n_v + n_{zc}}_{n_T} = \underbrace{\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{zc}}_{\tilde{n}_T} + \underbrace{n^1 + n_{zc}}_{n_T^1} - \underbrace{(\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{zc})}_{\tilde{n}_T^1}, \quad (2.20)$$

где $n_{zc} = n_z + n_c$, n_z — это плотность заряда ядра, n_c — это плотность заряда остова ядра.

Для расчета обменной корреляционной энергии и потенциала мы используем аналогичное разложение

$$\underbrace{n_v + n_c}_{n_T} = \underbrace{\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c}_{\tilde{n}_T} + \underbrace{n^1 + n_c}_{n_T^1} - \underbrace{(\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c)}_{\tilde{n}_T^1}, \quad (2.21)$$

где n_c — это плотность заряда псевдосжиженного ядра.

В первом разделе была приведена поправка ΔA в формулу (2.11), потому что формула (2.11) носит локальный характер. В пакете программ ABINIT, чтобы воспроизвести правильный мультипольный момент плотности заряда, к плотности мягких зарядов $\tilde{n}$ и $\tilde{n}^1$ добавляется компенсационный заряд $\hat{n}$ (который не соответствуют нормировочному ограничению) в приведенной выше формуле. Компенсационный сбор определяется так:

$$\int_{\Omega_R} (n^1 - \tilde{n}^1 - \hat{n}) |\vec{r} - \vec{R}|^L S_{LM}(\hat{r}_R) d\vec{r} = 0, \quad (2.22)$$

где Ω_R — это объем сферы ППВ.

2.3 Нелокальные проекторы

Проекции задаются для каждого атомного типа с помощью соответствующего файла атомных данных. Они задаются на радиальной сетке, но используются только для расчета компонентов матрицы плотности ρ_{ij} :

$$\rho_{ij} = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\phi}_{nk} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_{nk} \rangle. \quad (2.23)$$

Путем разложения по плоским волнам на вещественном сферическом гармоническом базисе:

$$\tilde{c}_{nk}^i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_{nk} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} 4\pi i^{l_i} \sum_{\vec{G}} S_{l_i m_i}(\vec{k} + \vec{G}) \bar{p}_{n l_i}(|\vec{k} + \vec{G}|) \times c_{nk}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{R}} \quad (2.24)$$

где $\bar{p}_{n l_i}(|\vec{k} + \vec{G}|) = \int_0^{r_c} r dr \tilde{\rho}_{n l_i}(r) j_{l_i}(|\vec{k} + \vec{G}|r)$

2.4 Расчет позитронов

Когда позитрон проникает в твердое тело, он быстро термализуется и либо попадает в дефект в несовершенном кристалле, либо входит в слабое импульсное блоховское состояние в периодической системе. Позитрон впоследствии аннигилирует с электроном и наблюдается аннигиляционное излучение. Скорость аннигиляции позитронов λ обратна времени жизни T и задается уравнением:

$$\lambda = 1/\tau = \frac{\pi r_0^2 c}{e^2} \int d^3r n^+(r) n(r) \Gamma(n(r)), \quad (2.25)$$

где r_0 – классический радиус электрона, n^- – плотность электронного заряда, n^+ – плотность заряда позитрона, Γ – коэффициент усиления, учитывающий тот факт, что электроны притягиваются к положительно заряженному позитрону, поэтому увеличение перекрытия и, следовательно, скорость аннигиляции. Затем вычисление времени жизни включает в себя три разных шага. Во-первых, определяется плотность самосогласованного заряда электронов, затем вычисляется плотность заряда позитрона и, наконец, интеграл в уравнении (2.25), чтобы получить коэффициент аннигиляции.

Предположим, что волновая функция позитрона является периодической и выполним расчет в точке Γ для нахождения состояния позитронов с наименьшей энергией. Уравнение Шредингера для позитрона:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - V_{ion}(r) - V_{Hartree}(r) + V_{e^-e^+corr}(n(r))\right]\psi^+ = E^+\psi^+, \quad (2.26)$$

где V_{ion} – оператор кулоновского взаимодействия с ионами, $V_{Hartree}$ – оператор взаимодействия с плотностью заряда электронов, $V_{e^-e^+corr}$ – электронно-позитронный корреляционный член.

Есть два способа рассчитать коэффициент аннигиляции: первый – по формуле (2.25), второй использует независимую модель частиц (НМЧ). При расчете плотности заряда позитрона в рамках теории функционала электронной плотности, использование приближения локальной плотности для вычисления обменно-корреляционных членов имеет гораздо меньшую эффективность при

вычислении коэффициента усиления Γ . Это становится особенно очевидным, если рассматривать вклад электронов ядра в скорость аннигиляции. Поэтому коэффициент усиления Γ находится раздельно в двух областях кристалла: в области ядер $\Gamma_{n_{core}}$ и в области валентных электронов $\Gamma_{n_{val}}$:

$$\lambda = \frac{\pi r_0^2 c}{e^2} \int d^3 r n^+(r) \{n_{core}(r) + n_{val}(r) \Gamma[n_{val}(r)]\}. \quad (2.27)$$

2.5 Время жизни позитрона

Мы можем представить выражение для времени жизни позитрона в формализме ППВ, подставив уравнение (2.18) в уравнение (2.27), что приводит к разложению скорости аннигиляции на три члена:

$$\lambda = \tilde{\lambda} + \lambda^1 - \tilde{\lambda}^1, \quad (2.28)$$

где:

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda} &= \pi r_e^2 c \int_{\Omega_R} dr \tilde{n}^{1-}(r) \tilde{n}^+(r) g(\tilde{n}^-, \tilde{n}^+) \\ \lambda^1 &= \pi r_e^2 c \int_{\Omega_R} dr n^{1-}(r) n^{1+}(r) g(n^{1-}, n^{1+}) \\ \tilde{\lambda}^1 &= \pi r_e^2 c \int_{\Omega_R} dr \tilde{n}^{1-}(r) \tilde{n}^{1+}(r) g(\tilde{n}^{1-}, \tilde{n}^{1+}) \end{aligned}$$

Стоит отметить, что получить указанное выше уравнение возможно только в том случае, если базис парциальных и плоских волн полон, что обычно делается в формализме ППВ.

Глава III Результаты и обсуждение

3.1 Оптимизация и релаксация атомной структуры

Самосогласование полной энергии кристаллов выполнялось в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП) методами псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн, реализованными в пакете программ ABINIT [26]. Энергия обрезания при разложении по базису плоских волн составляла 25 Хартри (680 эВ). Обменно-корреляционные эффекты рассматривались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердью–Бурке–Ернцерхофа. В работе самосогласование электронной плотности считалось достигнутым, когда сходимость полной энергии кристалла составляла $\sim 0,03$ мэВ.

Расчетные ячейки рассматриваемых систем Zr-H и Ti-H представлены блоком $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек ГПУ решетки при концентрации водорода ~ 6 ат.%, и блоком $3 \times 3 \times 2$ элементарных ячеек ГПУ решетки при концентрации водорода ~ 3 ат.% (рисунок 3). Согласно работе Э. Зузека [28] атомы водорода в решетке ГПУ имеют два типа положения: тетраэдрическое и октаэдрическое, тетраэдрическое положение также делится на два положения: T1 и T2. В системе Металл-H-вакансия один атом металла заменяется вакансией (vac).

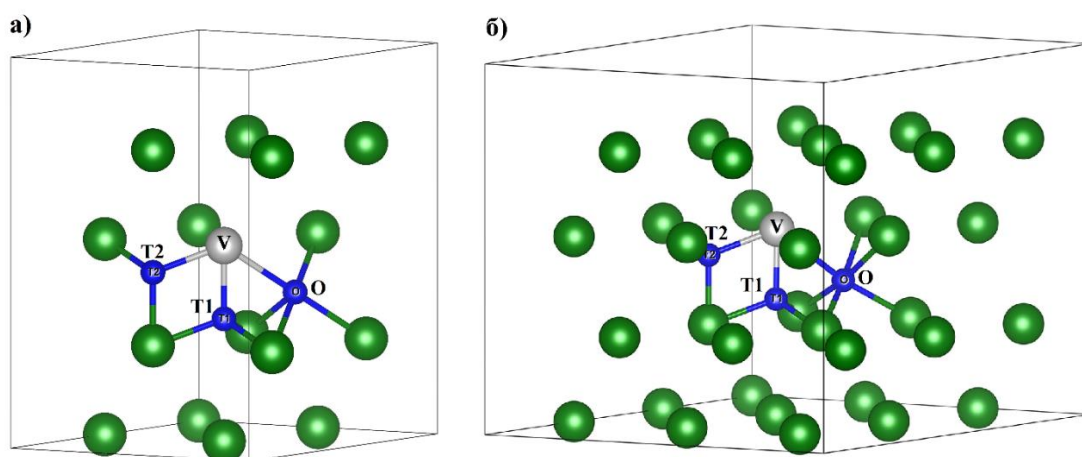


Рисунок 3 – Расчетные ячейки систем Zr-H и Ti-H при концентрации водорода ~ 6 ат.% (а) и ~ 3 ат.% (б). Зеленые шары – атомы металла (Zr и Ti), серые шары – вакансии, синие шары – рассмотренные местоположения атомов водорода (T1, T2, O).

Параметры решетки системы Zr-H приведены в таблице 3.1 и соответствуют результатам экспериментальных и других теоретических работ. Согласно данным в системах Zr-H^T и Zr-H^O по сравнению с чистым Zr параметры решетки *a* и *c* соответственно увеличились на: 0,03 % и 0,21 %, 0,27 % и 0,56 %, соответственно.

Таблица 3.1. Параметры решетки Zr (при концентрации дефектов ~ 3 ат.% и ~ 6 ат.%)

Система (6 ат.%)	Параметры решетки, Å			Система (3 ат.%)	Параметры решетки, Å	
	Настоящая работа	Другие расчеты	эксперимент		Настоящая работа	Другие работы
Zr	<i>a</i> = 3,228 <i>c</i> = 5,172	<i>a</i> = 3,213 [27] <i>c</i> = 5,157 [27]	<i>a</i> = 3,230 [28] <i>c</i> = 5,145 [28]	Zr	<i>a</i> = 3,233 <i>c</i> = 5,157	—
Zr-vac	<i>a</i> = 3,217 <i>c</i> = 5,074	—	—	Zr-vac	<i>a</i> = 3,220 <i>c</i> = 5,140	—
Zr-H ^O	<i>a</i> = 3,229 <i>c</i> = 5,183	<i>a</i> = 3,244 [27] <i>c</i> = 5,203 [27]	<i>a</i> = 3,242 [28] <i>c</i> = 5,174 [28]	Zr-H ^O	<i>a</i> = 3,232 <i>c</i> = 5,168	—
Zr-H ^T	<i>a</i> = 3,237 <i>c</i> = 5,201	<i>a</i> = 3,246 [27] <i>c</i> = 5,233		Zr-H ^T	<i>a</i> = 3,233 <i>c</i> = 5,177	—
Zr-H ^{T1} -vac	<i>a</i> = 3,233 <i>c</i> = 5,056	<i>a</i> = 3,235 [27] <i>c</i> = 5,054 [27]	—	Zr-H ^{T1} -vac	<i>a</i> = 3,225 <i>c</i> = 5,138	—
Zr-H ^{T2} -vac	<i>a</i> = 3,225 <i>c</i> = 5,060	<i>a</i> = 3,226 [27] <i>c</i> = 5,059 [27]	—	Zr-H ^{T2} -vac	<i>a</i> = 3,227 <i>c</i> = 5,128	—
Zr-H ^O -vac	<i>a</i> = 3,216 <i>c</i> = 5,092	<i>a</i> = 3,218 [27] <i>c</i> = 5,091 [27]	—	Zr-H ^O -vac	<i>a</i> = 3,220 <i>c</i> = 5,146	—

Объем элементарных ячеек для ГПУ решетки вычисляется по уравнению:

$$V = a^2 \cdot c \cdot \cos 30^\circ \quad (29)$$

Растворение водорода приводит к расширению решетки: объемы элементарных ячеек увеличились на 0,30 % и 0,11 % при концентрации водорода ~ 6 ат.% и ~ 3 ат.%, соответственно. Что касается чистой системы Zr с вакансией, то образование вакансий с концентрацией ~ 6 ат.% и ~ 3 ат.% вызывало уменьшение решетки: параметры решетки *a* и *c* уменьшались на 0,34 % и 0,18 %, объем элементарных ячеек уменьшался на 0,25 %.

3.2 Энергия образования вакансий и энергия связи водорода

Энергия образования вакансий и энергия связи водорода с металлом являются важными энергетическими параметрами для определения устойчивости системы. В системе Метал_N-vac_n энергия образования vac_n

определяется формулой:

$$E_{vac} = E(\text{Метал}_{N-n}) - \frac{N-n}{N} E(\text{Метал}_N) \quad (3.1)$$

В системе Метал_N-H-vac_n энергия образования vac_n определяется по формуле:

$$E_{vac} = E(\text{Метал}_{N-n}H) + \frac{n}{N} E(\text{Метал}_N) - E(\text{Метал}_NH) \quad (3.2)$$

Энергия связи водорода E_H с металлом, рассчитывалась по формуле:

$$E_H = E(\text{Метал}_{N-n}) + \frac{1}{2} E(H_2) - E(\text{Метал}_{N-n}H) \quad (3.3)$$

Энергия связи водород-вакансия E_{H-v} , рассчитывалась по формуле:

$$E_{H-v} = E(\text{Метал}_NH) + E(\text{Метал}_{N-n}) - E(\text{Метал}_N) - E(\text{Метал}_{N-n}H) \quad (3.4)$$

где $E(\text{Метал}_N)$, $E(\text{Метал}_NH)$, $E(\text{Метал}_{N-n})$, $E(\text{Метал}_{N-n}H)$ – полные энергии чистого металла и систем Металл-vac, Металл-H, Металл-H-vac, соответственно. N и n – количество узлов решетки в суперячейке и количество вакансий.

Рассчитанные значения приведены в таблицах 3.2, 3.3 и 3.4. Энергия образования вакансий в Zr и системе Zr-H представлена в таблице 3.2, значение E_{vac} при концентрации ~ 6 ат.% хорошо согласуется с результатами других расчетов и экспериментальным значением. Из анализа результатов расчета для систем с концентрацией дефектов ~ 6 ат.% установлено, что присутствие атома водорода в решетке Zr уменьшает энергию образования вакансий на 0,13 – 0,29 эВ (примерно на 5,9–13,1%), что свидетельствует о том, что присутствие атомов водорода значительно ослабляет связь между атомами Zr, что делает возможным образование вакансий. Вакансия является основным точечным дефектом в решетке, и играет ключевую роль в явление водородного охрупчивания. При концентрации дефектов ~ 3 ат.% присутствие атома водорода в решетке Zr уменьшает энергию образования вакансий на 0,19 – 0,32 эВ (на 8–14%), что немного больше, чем при концентрации дефектов ~ 6 ат.%.

Таблица 3.2. Энергия образования вакансий E_{vac} (в эВ) в Zr и в системе Zr-H

Система	Zr-vac	Zr-H ^{T1} -vac	Zr-H ^{T2} -vac	Zr-H ^O -vac
~ 6 ат.%				
Настоящая работа	2,2276	2,0941	1,9348	2,0185
Другие расчеты	2,096 [27]	1,960 [27]	1,811 [27]	1,887 [27]
Эксперимент	≥1,5 [28]	—	—	—
~ 3 ат.%				
Настоящая работа	2,2388	1,9635	1,9157	2,0481

В таблице 3.3 представлена энергия связи водорода E_H с цирконием. В рассмотренных концентрациях дефектов энергия связи E_H в системе с вакансией заметно выше, чем в системах без вакансий. В системе Zr-H^O E_H увеличилась на 0,21 эВ (на 40,9%) и 0,19 эВ (на 36,2%) при концентрации дефектов ~ 6 ат.% и ~ 3 ат.%, соответственно. При концентрации ~ 6 ат.% в системе Zr-H^T E_H увеличилась на 0,13 эВ (на 26,3%) с водородом в междоузлии T1 и на 0,29 эВ (на 57,8%) с водородом в междоузлии T2. При концентрации ~ 6 ат.% процентное увеличение энергии связи в тетраэдрическом T-междоузлиях намного больше, чем при концентрации ~ 3 ат.%. Поскольку энергия связи представляет собой минимальную энергию, необходимую для разделения системы частиц на отдельные части, более высокая энергия связи водорода свидетельствует о том, что взаимодействие между H и Zr сильнее. Очевидно, что в системе Zr-H^{T2}-vac наблюдается наиболее устойчивая конфигурация комплекса водород-вакансия. Таким образом, присутствие H в Zr способствует более легкому формированию вакансий, а образование вакансии усиливает связь H в Zr. Это будет способствовать к объединению и расширению конгломерата точечных дефектов, и, в конечном итоге, будет приводить к водородному охрупчиванию материалов.

Таблица 3.3 Энергия связи водорода с цирконием E_H (в эВ)

Система	Zr-H ^O	Zr-H ^T	Zr-H ^{T1} -vac	Zr-H ^{T2} -vac	Zr-H ^O -vac
~ 6 ат.%					
Настоящая работа	0,5108	0,5060	0,6395	0,7988	0,7199
Другие расчеты	0,392 [27]	0,426 [27]	0,522 [27]	0,671 [27]	0,601 [27]
Эксперимент	0,3 [28]	—	—	—	—
~ 3 ат.%					
Настоящая работа	0,5266	0,3819	0,6572	0,7050	0,7174

В таблице 3.4 представлена энергия связи водород-вакансия E_{H-vac} . Эта таблица в основном применяется для сравнения силы взаимодействия между вакансией и Н в зависимости от концентрации дефектов. Максимальное значение энергии связи соответствует положение Н в тетраэдрическом междоузлии Т2 и на 40,0% и 119,3% больше, чем в междоузлиях О и Т1 при концентрации ~ 6 ат.%. При концентрации ~ 3 ат.% энергия связи водорода в междоузлиях О и Т2 аналогична, как и при концентрации ~ 6 ат.%. Это показывает, что тетраэдрическое междоузлие Т2 является наиболее устойчивым положением, которое атом Н будет занимать. Таким образом, при концентрации ~ 3 ат.% водород будет занимать Т1 и Т2 междоузлия, а при концентрации ~ 6 ат.% – О и Т2 междоузлия.

Таблица 3.4. Энергия связи водорода с вакансиями E_{H-vac} (в эВ)

Система	Zr-H ^О -vac	Zr-H ^{Т1} -vac	Zr-H ^{Т2} -vac
~ 6 ат.%			
Настоящая работа	0,2091	0,1335	0,2928
Другие расчеты	0,205 [27]	0,096 [27]	0,244 [27]
Эксперимент	0,18 [28]	0,08 [28]	0,22 [28]
~ 3 ат.%			
Настоящая работа	0,1907	0,2753	0,3231

Все данные для системы Ti-H приведены в таблице 3.5. Подобно системе Zr-H, параметры решетки системы Ti-H также изменились в различной степени, что также соответствует экспериментальным данным. При рассмотренных концентрациях дефектов энергия связи E_H в системах с вакансией заметно выше, чем в системах без вакансий: увеличение энергии связи водорода с титаном в присутствии вакансии колеблется в диапазоне от 0,15 эВ до 0,35 эВ, максимальное изменение наблюдается в положении Т2, как и в системе Zr-H. Однако по сравнению с цирконием различные концентрации водорода мало влияют на энергию связи водорода в титане. Далее из таблицы 3.5 видно, что растворение водорода в титане заметно уменьшает энергию образования вакансий (на 0,16–0,36 эВ), что аналогично тому, что наблюдается в системе цирконий-водород. Отметим, что концентрация водорода в титане слабо влияет на энергию образования вакансий.

Таблица 3.5. Параметры решетки и энергии E_H , E_{vac} и E_{H-vac} для системы Ti-H.

		a , Å	c , Å	E_H , эВ	E_{vac} , эВ	E_{H-v} , эВ
Ti	Настоящая работа	2,943	4,646	-	-	-
	Другие расчеты	2,932 [29]	4,648 [29]	-	-	-
	Эксперимент	2,945 [30]	4,544 [30]	-	-	-
Ti-vac	$\Theta \sim 6at\%$	2,938	4,539	-	2,151	-
	$\Theta \sim 3at\%$	2,934	4,620	-	2,179	-
	Другие расчеты	-	-	-	-	-
TiH ^O	$\Theta \sim 6at\%$	2,947	4,660	0,514	-	-
	$\Theta \sim 3at\%$	2,947	4,645	0,484	-	-
	Другие расчеты	-	-	-	-	-
TiH ^O -vac	$\Theta \sim 6at\%$	2,933	4,575	0,669	1,996	0,155
	$\Theta \sim 3at\%$	2,934	4,629	0,715	1,948	0,231
	Другие расчеты	-	-	-	-	-
TiH ^T	$\Theta \sim 6at\%$	2,951	4,674	0,413	-	-
	$\Theta \sim 3at\%$	2,947	4,651	0,414	-	-
	Другие расчеты	-	-	-	-	-
TiH ^{T1} -vac	$\Theta \sim 6at\%$	2,946	4,540	0,577	1,987	0,164
	$\Theta \sim 3at\%$	2,940	4,622	0,572	2,021	0,158
	Другие расчеты	-	-	-	-	-
TiH ^{T2} -vac	$\Theta \sim 6at\%$	2,943	4,533	0,768	1,796	0,355
	$\Theta \sim 3at\%$	2,941	4,606	0,726	1,867	0,312
	Другие расчеты	-	-	-	-	-

Можно сделать вывод, что характер взаимодействия атомов водорода с атомами металла и вакансиями в системах цирконий-водород титан-водород в основном одинаково. Присутствие атомов водорода уменьшает энергию образования вакансий, а образование вакансий приводит к более высокой энергии связи водорода с металлов. Наиболее энергетически выгодным положением водорода вблизи вакансии в цирконии и в титане является междоузлие T2. Отметим, что наибольшая энергия связи водорода с вакансией в цирконии наблюдается при концентрации водорода ~ 3 ат.%, в то время как в титане – при концентрации ~ 6 ат.%.

3.3 Распределение плотности заряда

Для более точного анализа взаимодействия между вакансиями, атомов водорода и циркония мы изучили распределение электронной плотности в двух плоскостях решетки (0001) и $(11\bar{2}0)$. На рисунках 4-7 представлено распределение электронной плотности для чистого металла, металла с вакансиями и систем Zr-H и Zr-H-vac. Из сравнения рисунков 1а и 1б следует, что образование вакансии в решетке Zr приводит к значительному перераспределению электронной плотности металла, особенно в ГЦК-пустотах (X) и ГПУ-пустотах (*). Это перераспределение показывает, что взаимодействие между указанными выше атомами Zr в области ГЦК-пустот становится более слабым, а в области ГПУ-пустот усиливается.

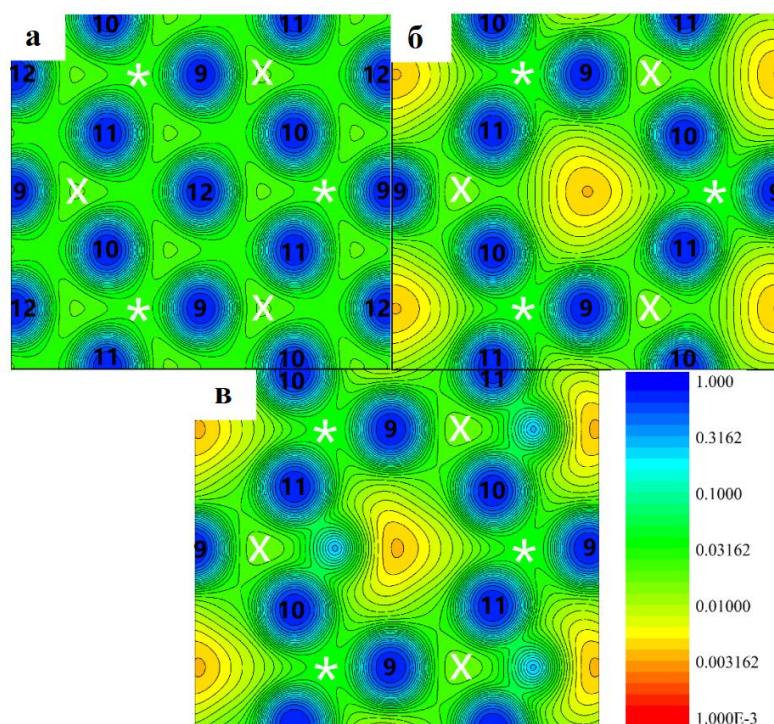


Рисунок 4 – Распределение электронной плотности в чистом Zr (а) и в системах Zr-vac (б) и Zr-H^{T2}-vac (в) в плоскости (0001), проходящей через вакансии и атомы циркония, при концентрации дефектов ~ 6 ат.%. Шкала градации цвета задается в электрон/Бор³.

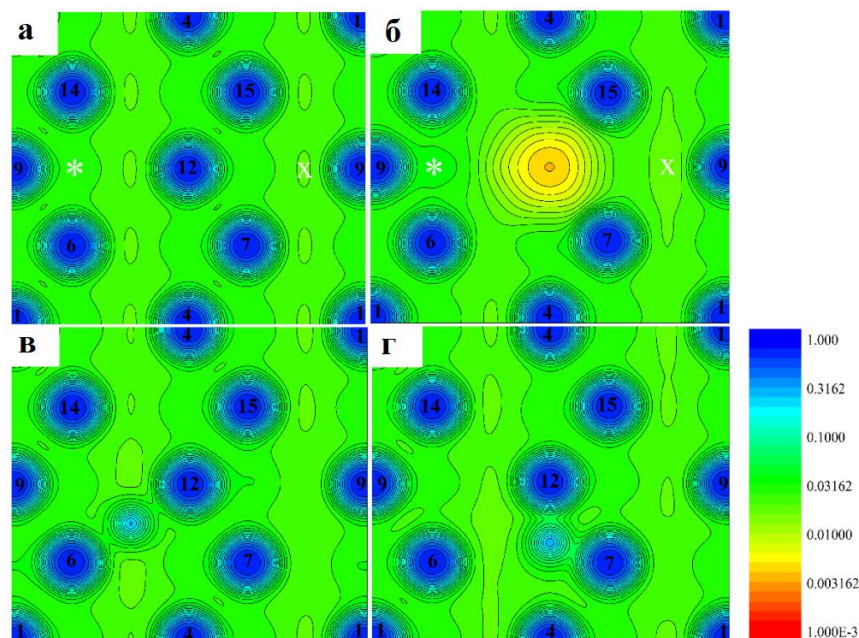


Рисунок 5 – Распределение плотности электронов в чистом Zr (а) и системах Zr-v (б), Zr-H⁰(в) и Zr-H^T(г) в плоскости (11 $\bar{2}$ 0), проходящей через вакансии и атомы циркония и водорода, при концентрации дефектов ~ 6 ат.%. Шкала градации цвета задается в единицах электрон/Бор³.

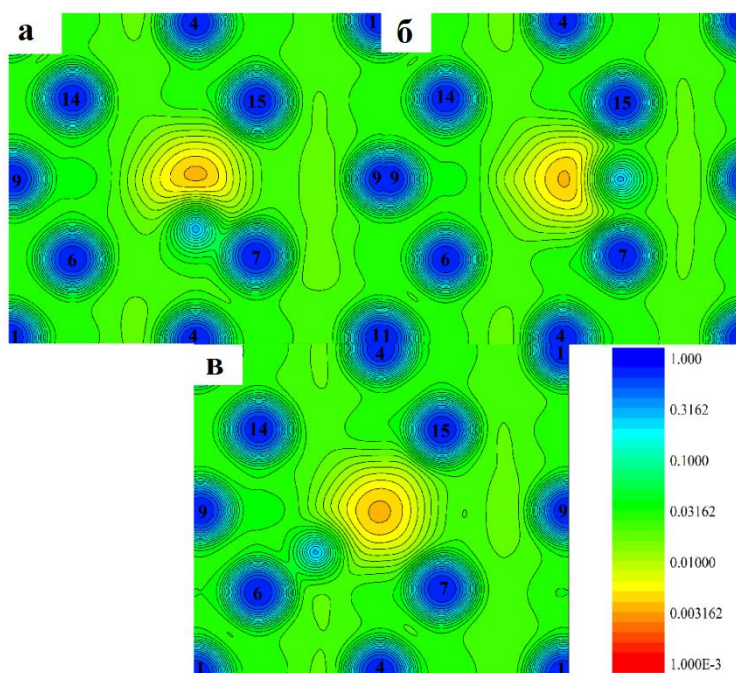


Рисунок 6 – Распределение плотности электронов в системах $\text{Zr-H}^{\text{T1}}\text{-vac}$ (а), $\text{Zr-H}^{\text{T2}}\text{-vac}$ (б) и $\text{Zr-H}^{\text{O}}\text{-vac}$ (в) в плоскости $(11\bar{2}0)$, проходящей через вакансии, атомы циркония и водорода, при концентрации дефектов ~ 6 ат.%. Шкала градации цвета задается в единицах электрон/Бор³.

Образование вакансий приводит к разрыву общего контура изолиний, охватывающих пары атомов циркония, расположенных выше и ниже нее, что означает, что связь между этими атомами становится слабее. Наличие водорода в тетраэдрическом междоузлии T2 вблизи вакансии, обусловленное релаксацией решетки, реконструирует этот контур для пары атомов циркония, расположенных выше и ниже атома водорода (рисунок 6б), что усиливает связь между этими атомы. В случае систем $\text{Zr-H}^{\text{T1}}\text{-vac}$ (рисунок 6а) и $\text{Zr-H}^{\text{O}}\text{-vac}$ (Рисунок 6в) этот контур остается нарушенным. По-видимому, это объясняет, почему энергии связи водород-цирконий является максимальной, когда водород расположен в тетраэдрическом междоузлии T2.

На рисунке 7 представлено распределение электронной плотности при концентрации водорода и вакансии ~ 3 ат.%. Из рисунка 7 видно, что распределение электронной плотности аналогично тому, что наблюдается в системах с концентрацией дефектов ~ 3 ат.% (рисунок 4) Это указывает на то, что при концентрации водорода 3 ат.% или 6 ат.% влияние

водород-вакансионного комплекса на решетку циркония локально. Следует отметить, что при концентрации дефектов ~ 3 ат.% (по сравнению с 6 ат.%) плотность электронов в ГПУ-пустотах (*) выше, в области вакансий ниже, а в системе Zr- H^{T2} -vac изолиний вблизи атома водорода больше. Такое распределение электронной плотности предполагает, что системы с концентрацией водорода 3 ат.% с большей вероятностью образуют дефект, чем при 6 ат.%.

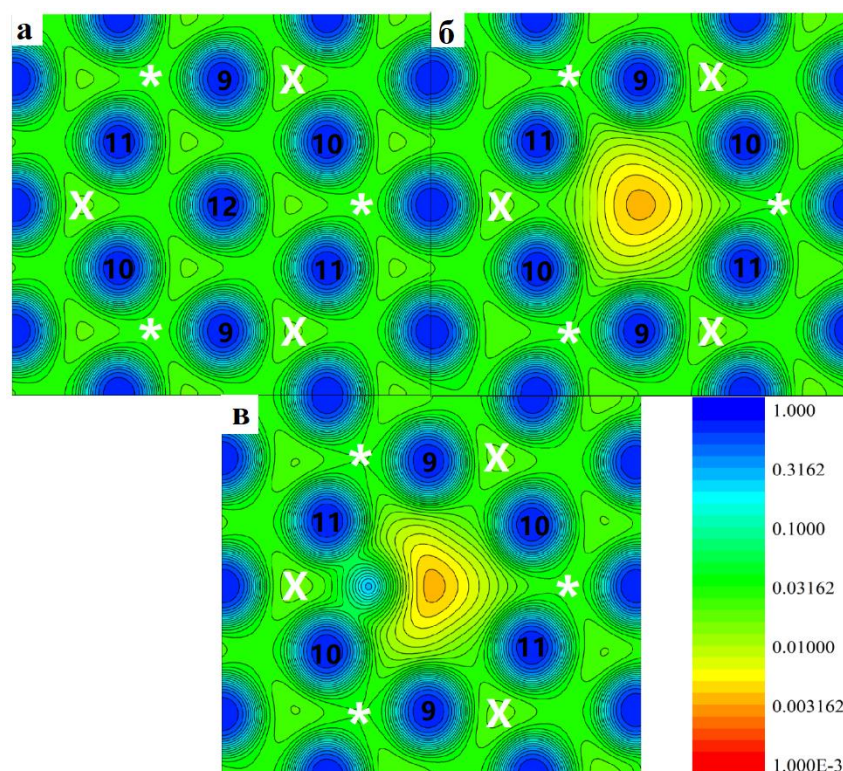


Рисунок 7 – Распределение электронной плотности в чистом Zr (а) и системах Zr-vac (б) и Zr-H^{T2}-vac (в) в плоскости (0001), проходящей через вакансии и атомы циркония, при концентрации дефектов ~ 3 ат.%. Шкала градации цвета задается в электрон/Бор³.

На рисунке 8 показано распределение электронной плотности в системе титан-водород. Из сравнения рисунка 8 с рисунком 7 следует, что распределение электронной плотности почти такое же, как в случае системы цирконий-водород. Детальный анализ распределения электронной плотности в системе Ti-H показал, что связь атома водорода с титаном при концентрации водорода ~ 6 ат.% сильнее, чем при концентрации ~ 3 ат.%.

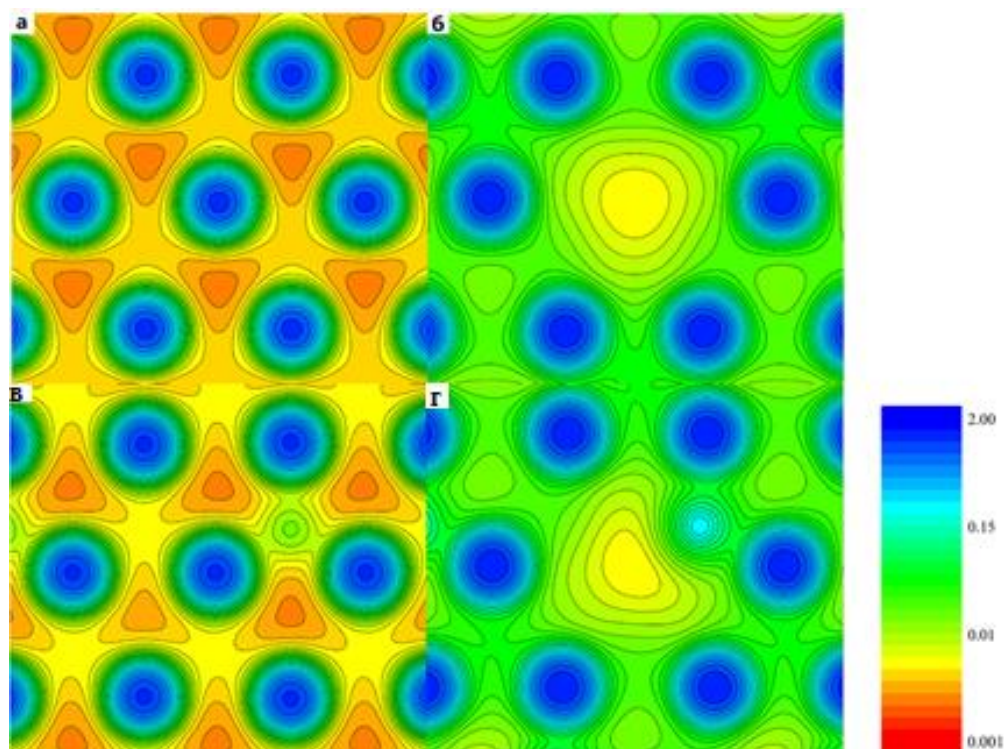


Рисунок 8 – Распределение электронной плотности в чистом Ti (а) и в системах Ti-vac (б) и Ti-H^{T2} (в) и Ti-H^{T2}-vac (г) в плоскости (0001), проходящей через вакансии и атомы циркония, при концентрации дефектов ~ 3 ат.%. Шкала градации цвета задается в электрон/Бор³.

3.4 Время жизни позитрона и распределения позитронной плотности

Время жизни позитронов, рассчитанное в данной работе для объемных металлов, приведено в таблице 3.6 вместе с экспериментальными данными. Из-за высокой вероятности захвата экспериментальные методы чувствительны к дефектам уже при низких концентрациях дефектов. Однако измеренные данные являются косвенными, и поэтому правильная интерпретация экспериментальных результатов требует теоретических расчетов для характеристик аннигиляции позитронов. Теоретические результаты, в свою очередь, должны быть максимально надежными и последовательными. Теоретическая схема должна давать время жизни позитрона в решетке металла в соответствии с экспериментами, а время жизни позитрона в вакансии должно сходиться по отношению к используемым численным методам.

Таблица 3.6 – Время жизни позитронов для системы Zr-H и Ti-H.

	Время жизни / пс	Чистый	vac	H ⁰	H ⁰ -vac	H ^T	H ^{T1} -vac	H ^{T2} -vac
Zr	Θ ~ 6at%	169	255	166	250	167	241	242
	Θ ~ 3at%	169	255	166	253	168	243	244
	Другие расчеты	156 [7]	258 [7]	-	-	-	-	-
	Эксперимент	165 [8]	252 [8]	-	-	-	-	-
Ti	Θ ~ 6at%	155	224	154	223	156	212	214
	Θ ~ 3at%	155	228	155	227	155	218	217
	Другие расчеты	159 [7]	234 [7]	-	-	-	-	-
	Эксперимент	147 [8]	222 [8]	-	-	-	-	-

Позитрон имеет тенденцию аннигилировать в положении, где плотность электронов высока, поэтому величина времени жизни позитрона может зависеть от размера вакансии в кристаллической решетке. Из таблицы 3.6 видно, что время жизни позитронов в системе титан-водород ниже, чем в системе цирконий-водород. Растворение водорода понижает время жизни позитронов на 1-3 пс в цирконии, и практически не влияет на время жизни позитронов в титане. В случае размещения водорода в тетраэдрических междоузлиях вблизи вакансии время жизни позитрона в ней уменьшается на 11-12 пс как в цирконии, так и в титане. Это указывает на то, что присутствие атомов водорода приводит к увеличению электронной плотности в вакансии.

Подобно тому, что мы обсуждали в разделе 3.2, на рисунке 9 приведено распределение плотности позитронов. В чистом металле распределение плотности позитронов в кристаллической решетке однородно, а сама плотность позитронов крайне низкая. При наличии вакансий в кристаллической решетке позитроны концентрируются в вакансиях. Присутствие атомов водорода приводит к незначительному перераспределению плотности позитронов.

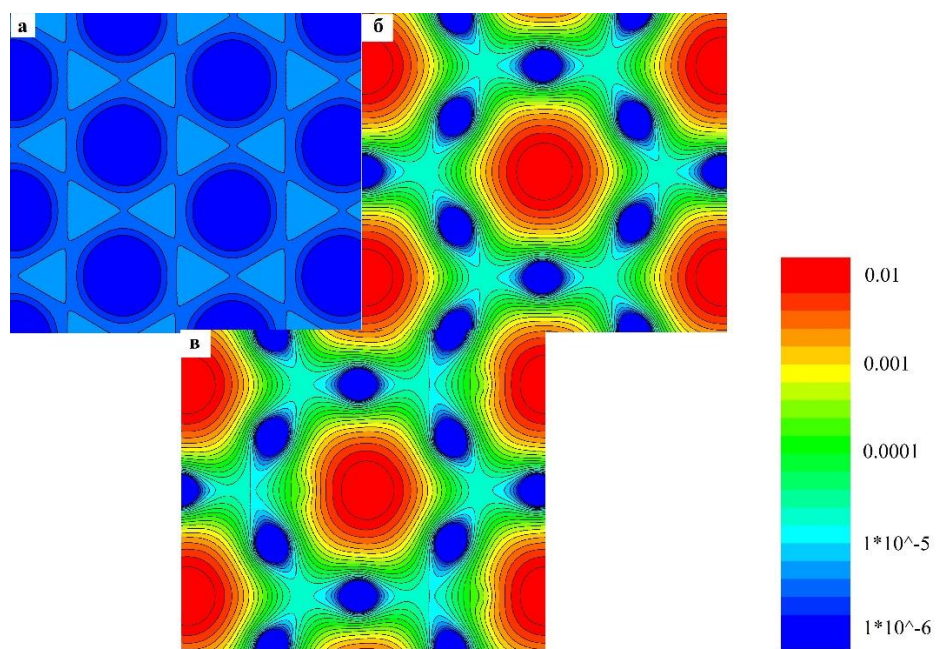


Рисунок 9 – Распределение позитронной плотности в чистом Zr (а) и в системах Zr-vac (б) и Zr-H^{T2}-vac (в) в плоскости (0001), проходящей через вакансии и атомы циркония, при концентрации дефектов ~ 3 ат.%. Шкала градации цвета задается в электрон/Бор³.

Глава IV Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Организация и планирование работ

В процессе поиска источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов, оценка коммерческой ценности работы является необходимым условием. При этом разработчики должны представить настоящее состояние и перспективы проводимых ими научных исследований. Помимо превышения технических параметров над предыдущими разработками необходимо понимать коммерческую привлекательность научного исследования.

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

В следующей таблице 4.1 перечислены люди и имена, вовлеченные в работу.

При проведении исследований в выпускной работе необходимо строить рабочие группы для того, что достигнуть и выполнить конкретную цель. Для разных видов работ установите соответствующую должность исполнителя.

Таблица 4.1 – Перечень работ и продолжительность их выполнения

Этапы работы	Исполнители	Загрузка исполнителей
Постановка целей и задач, получение исходных данных	НР	НР – 100%
Составление и утверждение ТЗ	НР	НР – 100%
Подбор и изучение материалов по тематике	НР, И	НР – 50% И – 100%
Разработка календарного плана	НР, И	НР – 100% И – 30%
Обсуждение литературы	НР, И	НР – 30% И – 100%
Выбор структурной схемы устройства	НР, И	НР – 100% И – 50%
Выбор принципиальной схемы устройства	НР, И	НР – 100% И – 80%
Обработка данных первопринципных расчетов	НР	НР – 80% И – 80%
Анализ данных расчета первых принципов	НР, И	НР – 20% И – 100%
Оформление расчетно-пояснительной записки	НР, И	НР – 40% И – 80%
Оформление графического материала	НР, И	НР – 100% И – 80%
Подведение итогов	НР, И	НР – 60% И – 100%

4.1.1 Продолжительность этапов работ

Существует два способа расчета продолжительности этапа работы.

Первый метод - это технология и экономика: этот метод применим к полностью разработанной нормативно-правовой базе для трудоемкости

процесса планирования, что, в свою очередь, обусловлено их высокой воспроизводимостью в стабильной среде. Поскольку подрядчики часто не имеют соответствующих стандартов, мы отказываемся от использования этого метода.

Второй метод - опытно-статистический метод, который может быть реализован двумя способами: 1) аналоговый, 2) экспертный. Аналоговый метод возможен только при наличии устаревшего симулятора в поле зрения исполнителя. В большинстве случаев его можно применять только локально - для отдельных элементов (этап работы). Так что выбирайте экспертный метод для оценки. Экспертные методы пригодны для использования при отсутствии информационных ресурсов, а эксперты в конкретных предметных областях проводят необходимые количественные оценки на основе своего профессионального опыта.

Рассчитайте время, необходимое для каждого шага работы, по следующей формуле:

$$t_{ож} = \frac{t_{min} + 4t_{prob} + t_{max}}{6} \quad (4.1)$$

где t_{min} – минимальная продолжительность работы, дн.;

t_{max} – максимальная продолжительность работы, дн.;

t_{prob} – наиболее вероятная продолжительность работы, дн.

$$T_{рд} = \frac{t_{ож}}{K_{вн}} \cdot K_{д} \quad (4.2)$$

где $t_{ож}$ – продолжительность работы, дн.;

$K_{вн}$ – коэффициент выполнения работ, $K_{вн} = 1,2$;

$K_{д}$ – коэффициент, учитывающий дополнительное время на компенсацию непредвиденных задержек и согласование работ, $K_{д} = 1,1$

Расчет продолжительности этапа в календарных днях ведется по формуле:

$$T_{кд} = T_{рд} \cdot T_{к} \quad (4.3)$$

где $T_{кд}$ – продолжительность выполнения этапа в календарных днях;

T_K – коэффициент календарности, решение по формуле:

$$T_K = \frac{T_{КАЛ}}{T_{КАЛ} - T_{ВД} - T_{ПД}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22 \quad (4.4)$$

где $T_{КАЛ}$ – календарные дни ($T_{КАЛ} = 365$);

$T_{ВД}$ – выходные дни по кадровым вопросам.

$T_{ПД}$ – праздничные дни по кадровым вопросам.

Рассчитайте время, необходимое для работы на каждом этапе из таблицы 4.2, и сделайте следующие выводы:

Этап	Исполнители	Продолжительность работ, дни			Трудоемкость работ по исполнителям чел.-дн.			
					ТРД		ТКД	
		tmin	tmax	тож	НР	И	НР	И
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Постановка целей и задач, получение исходных данных	НР	2	4	2,8	2,566	0,256	3,131	0,313
Составление и утверждение ТЗ	НР	3	6	4,2	1,155	3,85	1,4091	4,697
Подбор и изучение материалов по тематике	НР, И	7	10	8,2	2,255	7,516	2,751	9,170
Разработка календарного плана	НР, И	3	4	3,4	3,116	-	3,802	-
Обсуждение литературы	НР, И	2	3	2,4	2,2	-	2,684	-

Выбор структурной схемы устройства	НР, И	7	14	9,8	8,983	4,491	10,959	5,479
Выбор принципиально й схемы устройства	НР, И	4	10	6,4	5,866	4,693	7,157	5,725
Обработка данных первопринципн ых расчетов	НР	30	36	32,4	11,88	23,76	28,55	30,41
Анализ данных расчета первых принципов	НР, И	10	15	12	11	8,8	13,42	10,736
Оформление расчетно-поясн ительной записки	НР, И	5	6	5,4	1,98	3,96	2,4156	4,8312
Оформление графического материала	НР, И	15	20	17	3,116	12,46	3,802	15,209
Подведение итогов	НР, И	3	4	3,4	3,116	-	3,802	4,487
Итого:				108,6	74,,44	74,34	92,77	91,94

Таблица 4.3 – Трудозатраты на выполнение проекта

Этап	НР	И	Март			Апрель			Май			Июнь		
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	3,802	-												
2	2,684	-												
3	2,751	9,170			 									
4	3,131	0,313				 								
5	1,41	4,697					 							
6	10,96	5,479						 						
7	7,157	5,725							 					
8	38,02	30,41								 				
9	3,802	15,21									 			
10	2,415	4,831										 		
11	13,42	10,73											 	
12	3,221	5,368												 

НР – ; И – 

4.2 Расчет сметы затрат на выполнение проекта

Стоимость создания проекта включает в себя все затраты, необходимые для реализации каждой из задач, которые составляют эту разработку. Расчет сметной стоимости ее выполнения производится по следующим статьям затрат: материалы и покупные изделия; заработная плата; социальный налог; расходы на электроэнергию (без освещения); амортизационные отчисления; командировочные расходы; оплата услуг связи.

4.2.1 Расчет затрат на материалы

Во-первых, расходы включают материальные затраты, приобретенные продукты, полуфабрикаты и другие материальные ценности, которые непосредственно потребляются при работе объекта проектирования. Для покупки большого количества предметов, например цены листа сплава Э110, мы используем метод взвешивания. Цена за единицу товара принимается за среднюю рыночную цену. Хотя цена на оптовую торговлю будет намного ниже, чем средняя рыночная цена, мало влияет на небольшое количество протестированных образцов.

Таблицы 4.4 – Расчет затрат на материалы

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (Зм), руб.
Бумага	Лис.	150	2	300
Интернет	М/бит	6	350	2100
Ручка	Шт.	3	20	60
Тетрадь	Шт.	5	20	100
Итого			422	2560

4.2.2 Расчет заработной платы

$$З_{ПДн - т} = \frac{МО}{\frac{298}{12}} = \frac{МО}{24,83}$$

Расчеты затрат на полную заработную плату приведены в таблице 5.6. Затраты времени по каждому исполнителю в рабочих днях с округлением до целого взяты из таблицы 4.2. Для учета в ее составе премий, дополнительной зарплаты и районной надбавки используется следующий ряд коэффициентов: $K_{ПР} = 1,1$; $K_{доп.ЗП} = 1,188$; $K_p = 1,3$. Таким образом, для перехода от тарифной (базовой) суммы заработка исполнителя, связанной с участием в проекте, к соответствующему полному заработку (зарплатной части сметы) необходимо первую умножить на интегральный коэффициент $K_{и} = 1,1 * 1,188 * 1,3 = 1,699$. Вышеуказанное значение $K_{доп.ЗП}$ применяется при шестидневной рабочей неделе, при пятидневной оно равно 1,113, соответственно в этом случае $K_{и} = 1,62$.

Таблицы 4.5 – Затраты на заработную плату

Исполнитель	Оклад, руб./мес.	Среднедневная ставка, руб./раб.день	Затраты времени, раб.дни	Коэффициент	Фондз/платы, руб.
НР	26624	887,4	74	1,62	106381,5
И	15470	641,8	74	1,62	76938,9
Итого:					183320,5

4.2.3 Расчет затрат на социальный налог

Затраты на единый социальный налог (ЕСН), включающий в себя отчисления в пенсионный фонд, на социальное и медицинское страхование, составляют 30 % от полной заработной платы по проекту, т.е. $C_{соц.} = C_{зп} * 0,3$. Итак, в нашем случае $C_{соц.} = 183320,5 * 0,3 = 54996,1$ руб.

4.2.4 Расчет затрат на электроэнергию

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. В нашем случае подсчитаем затраты электроэнер. Одноставочный тариф на электроэнергию 5,748 руб./кВт.час (в ТПУ). Результаты расчета нормы амортизации в таблице 4.7.

Таблицы 4.6 – Затраты на электроэнергию

№	Наименование оборудования	Мощность, кВт/час	Время эксплуатации, час	Расход электроэнергии, руб.
11.	Компьютер	0,7	80	321,88
	Итого			321,88

4.2.5 Расчет амортизационных расходов

В учете затрат учитывается не только счет за электроэнергию оборудования, но и амортизация оборудования. Используется формула.

$$C_{AM} = \frac{H_A * Ц_{ОБ} * t_{рф} * n}{F_d}$$

где H_A – годовая норма амортизации; ($H_A=12,5\%$ по приложению 1)

$Ц_{ОБ}$ – балансовая стоимость единицы оборудования с учетом ТЗР.

F_d – действительный годовой фонд времени работы соответствующего оборудования. ($301*24=7224$ ч)

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

n – число задействованных однотипных единиц оборудования.

Результаты расчета нормы амортизации в таблице 4.7

Таблицы 4.7

	Наименование оборудования	Количе ство (п).	Цена единицы оборудова ния, руб (Цоб)	Общая стоимость оборудования , руб.	Время работы трф (ч)	Амортизация руб
.	Компьютер	2	120000	240000	6480	2691
	Итого			240000		2691

4.2.6 Непосредственно учитываемые расходы

Стоимость этой части в основном зависит от двух аспектов.

- 1) Стоимость посещения научной конференции;
- 2) USB жесткий диск цена

Регистрационный взнос для участия в научной конференции составляет 1000 рублей, а конференция длится 3 дня. Купил три usb мобильных жестких диска, одна цена 370 руб.

$$C_{np} = 3 * 370 + 1000 = 2110 \text{ руб.}$$

4.2.7 Расчет прочих расходов

Пункт «Прочие расходы» отражает стоимость выполненного проекта, которые не учтены в предыдущих статьях. Они должны равняться 10% всех предыдущих затрат, т.е.

$$C_{проч.} = (C_{мат} + C_{зп} + C_{соц} + C_{эл.} + C_{ам} + C_{np}) \cdot 0,1$$

$$C_{проч.} = (4560 + 183320,5 + 54996,1 + 3218,88 + 2140) \cdot 0,1 \\ = 24669,6 \text{руб.}$$

4.2.8 Полная стоимость исследования

Консолидировать и суммировать расходы по вышеуказанным разделам. Все затраты на этот эксперимент представлены в таблице 5.8 ниже.

Таблицы 4.8 – Смета затрат на разработку проекта

Статья затрат	Условное обозначение	Сумма, руб.
Материалы и покупные изделия	$C_{\text{мат}}$	2560
Основная заработная плата	$C_{\text{зп}}$	183320,5
Отчисления в социальные фонды	$C_{\text{соц}}$	54996,1
Расходы на электроэнергию	$C_{\text{эл.}}$	1680
Амортизационные отчисления	$C_{\text{ам}}$	2691
Непосредственно учитываемые расходы	$C_{\text{нр}}$	2110
Прочие расходы	$C_{\text{проч}}$	24669,6
Итого:		268973,36

Исследование стоило всего 268973,36 рублей. Этот эксперимент не имеет рыночного значения, только для изучения защиты материалов из сплава циркония в ядерных реакторах. Следовательно, оценка его экономической эффективности невозможна.

Вывод

Всего бюджет составил 268973,36 руб. Данная оценка коммерческой ценности необходима, чтобы представлять финансовое состояние и перспективы проводимых научных исследований.

Глава V Социальная ответственность

5.1 Производная безопасность

Данная работа посвящена расчетами из первых-принципов механизма водородного охрупчивания. Сегодня, технологии компьютерного моделирования становится популярным и эффективным методом для исследования свойств материалов. Эти методы имеют высокую безопасность для исследователей, но при выполнении работ с помощью персональной электронно-вычислительной машины (ПЭВМ) также возможно взаимодействуют с некоторыми вредными факторами:

- Микроклимат;
- Электромагнитное излучение;
- Недостаточная освещенность,

и с следующими опасными факторами:

- Поражение электрическим током;
- Возникновения пожара.

5.2 Анализ вредных факторов

5.2.1 Микроклимат

Типичные показатели микроклимат заключаются в температуре, влажности и скорости движения воздуха. При планировании условий труда нужно стремиться к созданию в производственных помещениях оптимальных микроклиматических условий. В таблице 15 представлены оптимальные значения этих показателей микроклимата согласно СанПин 2.2.4.548-96.

Таблица 5.1 – Оптимальные значения показателей микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	22-24	40-60	0,1
Теплый	23-25	40-60	0,1

5.2.2 Электромагнитное излучение

Основной вредный фактор при использовании ЭВМ заключается в электромагнитном излучении. Нормы вредных допустимых уровней (ВДУ) электромагнитного излучения ПЭВМ установлены в документе СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03, как показаны в таблице 5.2.

Распространение электромагнитного поля происходит с помощью электромагнитных волн, которые в свою очередь излучают частицы заряда, молекулы, атомы и другие составляющие. Вред электромагнитного излучения официально доказан и подтвержден соответствующими исследованиями ученых, поэтому по мере возможности нужно ограничивать его влияние на организм человека.

Таблица 5.2 – Временные допустимые уровни ЭМП , создаваемых ПЭВМ

Наименование параметров		ВДУ
Напряжённость электрического поля	В диапазоне частот 5 Гц-2 кГц	25 В/м
	В диапазоне частот 2 кГц-400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	В диапазоне частот 5 Гц-2 кГц	250 нТл
	В диапазоне частот 2 кГц-400 кГц	25 нТл
Электростатический потенциал экрана видеомонитора		500 В

5.2.3 Недостаточная освещенность

Согласно ГОСТ 12.0.003.-86 недостаточная освещенность рабочей зоны является вредным производственным фактором, который может вызвать ослепленность или привести к быстрому утомлению и снижению работоспособности. Свет влияет на физиологическое состояние человека, правильно организованное освещение стимулирует протекание процессов высшей нервной деятельности и повышает работоспособность. При недостаточном освещении человек работает менее продуктивно, быстро устает, растет вероятность ошибочных действий, что может привести к травматизму. В зависимости от длины волны, свет может оказывать возбуждающее (оранжево-красный) или успокаивающее (желто-зеленый) действие.

Согласно СП 52.13330.2011, требования к освещению помещений промышленных предприятий (КЕО, нормируемая освещенность, допустимые сочетания показателей ослепленности и коэффициента пульсации освещенности) следует принимать по таблице 5.3.

Таблица 5.3 Требования к освещению помещений промышленных предприятий

Характеристика зрительной работы	Наименьший или эквивалентный размер объекта различения, мм	Разряд зрительной работы	Подразряд зрительной работы	Контраст объекта с фоном	Характеристика фона	Искусственное освещение		
						Освещенность, лк		
						При системе комбинированного освещения		При системе общего освещения
						Всего	В том числе от общего	
Высокой точности	0,3-0,5	III	г	Средний, большой	Светлый, средний	400	200	200

5.3 Анализ опасных факторов

5.3.1 Статическое электричество

Электробезопасность — система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электротока, электродуги, электромагнитного поля и статического электричества (согласно ГОСТ 12.1.009-76). Электрический ток, проходя через тело человека, производит тепловое, химическое и биологическое воздействие, тем самым нарушая нормальную жизнедеятельность. Работники, принимаемые для выполнения работ в электроустановках, должны иметь профессиональную подготовку, соответствующую характеру работы.

Поражение электрическим током возникает при соприкосновении с электрической цепью, в которой присутствуют источники напряжения и/или источники тока, способные вызвать протекание тока по попавшей под напряжение части тела. Обычно чувствительным для человека является пропускание тока силой более 1 мА. Кроме того, на установках высокого напряжения возможен удар электрическим током без прикосновения к токоведущим элементам, в результате утечки тока или пробоя воздушного промежутка с образованием электродуги.

5.3.2 Возникновения пожара

Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты. Во всех служебных помещениях обязательно должен быть “План эвакуации людей при пожаре” регламентирующий действия персонала в случае возникновения очага возгорания и указывающий места расположения пожарной техники

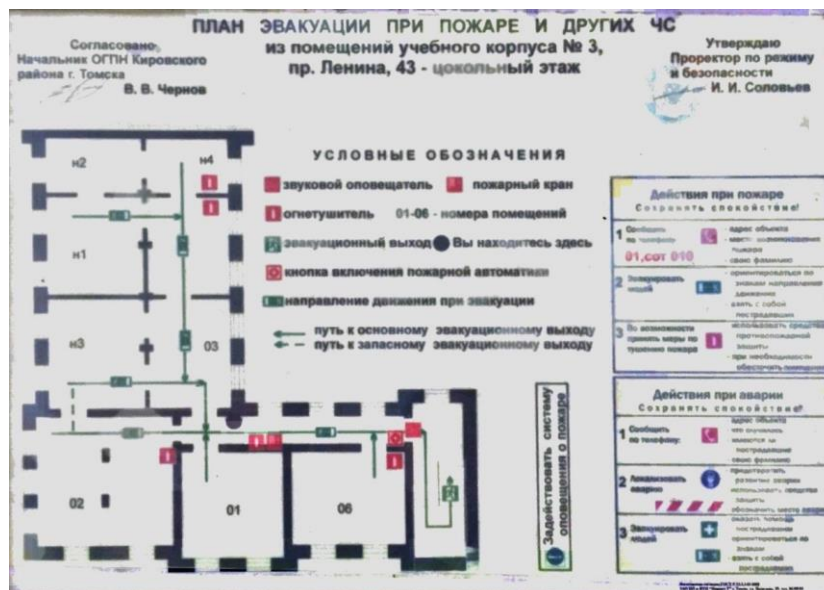


Рисунок 10. – План эвакуации при пожаре и других чрезвычайной ситуации

5.4 Экологическая безопасность

Данная работа реализовалась с применением ПЭВМ, такие операции относятся к предприятиям пятого класса, и не является экологически опасной работой.

5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Согласно ГОСТ Р 22.0.02-2016, безопасность в чрезвычайных ситуациях – это состояние защищенности населения, объектов экономики и окружающей среды от опасностей в чрезвычайных ситуациях. Для данного проекта чрезвычайная ситуация, которая возможно возникнуть на рабочем месте, это пожар, про этом мы уже обсудили в разделе 6.3.2.

5.6 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

1. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
2. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным

электронно-вычислительным машинам и организации работы.

3. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

4. СП52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение.
Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*.

5. ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ).
Электробезопасность. Термины и определения.

6. ГОСТ Р 22.0.02-2016 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.
Термины и определения.

Заключение

В работе были проанализированы результаты ряда теоретических и экспериментальных исследований систем цирконий-водород и титан-водород. Также была детально рассмотрена теория методов псевдопотенциалов и проекционных присоединенных волн. В работе была изучена из первых принципов энергетика взаимодействия атомов водорода с вакансиями в решетках α -циркония и α -титана, при концентрациях дефектов ~ 3 и 6 ат. %.

Установлено, что образование вакансий в решетке ГПУ металлов увеличивает энергию связи водорода на величину $\sim 0,13$ – $0,29$ эВ в цирконии и на величину $\sim 0,15$ – $0,35$ эВ в титане. Кроме того, наиболее энергетически выгодными положениями для водорода вблизи вакансии являются тетраэдрические междоузлия ближайшие к базальной плоскости, в которой находится вакансия. Получено, что вблизи вакансии энергия связи водорода с цирконием или титаном при концентрации дефектов ~ 6 ат. % больше, чем при концентрации ~ 3 ат. %. Внедрение водорода в решетку ГПУ металлов уменьшает энергию образования вакансии на величину, не превышающую $0,35$ эВ. Изменение концентрации водорода от ~ 3 ат. % до ~ 6 ат. % слабо влияет на энергию образования вакансии, как в титане, так и в цирконии (величина ее изменения, не превышает $0,1$ эВ).

В работе установлено, что время жизни позитронов в системе титан-водород ниже, чем в системе цирконий-водород. Растворение водорода понижает время жизни позитронов в цирконии на 1 – 3 пс, и практически не влияет на время жизни позитронов в титане. В случае размещения водорода в тетраэдрических междоузлиях вблизи вакансии время жизни позитрона в ней уменьшается на 11 – 12 пс как в цирконии, так и в титане. В случае размещения водорода в октаэдрических междоузлиях вблизи вакансии время жизни позитрона в ней уменьшается на 3 – 5 пс в цирконии, и практически не изменяется в титане.

Список литературы

1. Mueller W.M. Metal hydrides / W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz // «Elsevier», 2013. – 790p.
2. Fukai Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties / «Springer Science & Business Media», 2012. – 359p.
3. Sakintuna B. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review / B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // Int. J. Hydrogen Energy – 2007. – Vol. 32, №9. – Pages 1121-1140.
4. Займовский, Александр Семенович. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Г. Решетников. – Москва: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
5. Zielinski A. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications / A. Zielinski, S. Sobieszczyk // Int. J. Hydrogen Energy – 2011. – Vol. 36, №14. – P. 8619-8629.
6. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System / E. Zuzek, J. Abriata, A. San-Martin et al. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams – 1990. – Vol. 11, №4. – P. 385-395.
7. Wang F. Mechanical and structural stability of zirconium dihydride / F. Wang, H. Gong // Int. J. Hydrogen Energy – 2012. – Vol.37, №12. – P. 9688-9695.
8. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system / E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin et al. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams – 1990. – Vol. 11, №4. – P. 385-395.
9. Beck R.L. Titanium-Hydrogen Phase System / Trans. ASM – 1962. – Vol.55. – P. 542-555.
10. Jamieson J.C. Crystal Structures of Titanium, Zirconium, and Hafnium at High Pressures // Science – 1963. – Vol. 140, №3356. – P. 72-73.
11. Mishra S. Formation of the gamma phase by a peritectoid reaction in the zirconium-hydrogen system / S. Mishra, K. S. Sivaramakrishnan, M. K. Asundi // J. Nucl. Mater. – 1972. – Vol. 45, №3. – P. 235-244.

12. Gupta M. Embrittlement and the Bistable Crystal Structure of Zirconium Hydride // *Phys. Rev. B* – 1998. – Vol. 81, №15. – P. 3300.
13. Lanzani L. Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy / L. Lanzani, M. Ruch // *J. Nucl. Mater.* – 2004. – Vol. 324, №2. – P. 165-176.
14. Bickel P.W. Electrical Properties of Hydrides and Deuterides of Zirconium / P.W. Bickel, T. G. Berlincourt // *Phys. Rev. B* – 1970. – Vol. 2, №12. – P. 4807-4813.
15. Kansy J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* – 1996. – Vol. 374, №2 – 235-244.
16. Corbel C. M. Stucky, Positron-annihilation spectroscopy of native vacancies in as-grown GaAs // *Phys. Rev. B* – 1988. Vol. 38, №3 – P.3256-3269.
17. Born M., Oppenheimer R. Zur Quanten theorie der Molekeln // *Annalen der Physik.* – 1927. – Vol. 84. – P. 457–484.
18. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136., № 3B. – P. 864–871.
19. Цидильковский И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика. М.: «Наука» 1972г.— С. 12–91.
20. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. – М.: Мир, 1968. – 366 с.
21. Burke K., Wagner L.O. DFT in a nutshell // *International Journal of Quantum Chemistry.* – 2013. – Vol. 113., № 2. – P. 96–108.
22. Perdew Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Physical Review B.* – 1992 Vol. 46, №11. – P. 6671-6686.
23. Hartree D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and Methods // *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* – 1928. – Vol. 24, № 1. – P. 89–110.

24. Robert G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules // Horizons of Quantum Chemistry. – 1980 Vol. 3, №1. – P. 5-15.
25. Runge E. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems // Phys. Rev. Lett – 1984 Vol.52, № 19. – P. 997–1012.
26. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 21.12.18.
27. Svyatkin L.A., Koroteev Yu.M., Chernov I.P. Mutual influence of hydrogen and vacancies in α -zirconium on the energy of their interaction with metal. // Physics of the Solid State. – 2017. – Vol. 60. – Issue 1. – P. 10–19.
28. Niedźwiedź K. Zr NMR in non-stoichiometric zirconium hydrides, ZrH_x ($1.55 \leq x \leq 2$) / K. Niedźwiedź, B. Nowak, O. J. żogał // J. Alloy. Compd. – 1993. – Vol. 194, №1. – P.47-51.
29. Song Y. Influence of titanium on the hydrogen storage characteristics of magnesium hydride: a first principles investigation // Materials Science and Engineering: A – 2004. – Vol. 365. –Issue 1-2. – P. 73-79.
30. McQuillan A. D. An experimental and thermodynamic investigation of the hydrogen-titanium system // Proceedings of the Royal Society A – 1950 – Vol.204. – Issue 1078. – P. 121-138.