

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

Школа – Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»
 Отделение школы (НОЦ) – Экспериментальной физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Закономерности накопления и распределение водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно–дуговым методом

УДК 621.793.74:669.788

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Абдыр Аида Сериккызы		

Руководитель магистерской диссертации

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ ИЯТШ	Кудияров Виктор Николаевич	к.т.н.		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН ШБИП	Кащук Ирина Вадимовна	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
старший преподаватель ООД ШБИП	Сечин Андрей Александрович			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., профессор		

Томск – 2020 г.

1. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
Общие по направлению подготовки (специальности)		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-4), СУОС ТПУ (УК-5, УК- 6), Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P2	Способен 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 ВО (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-7, ПК-1, ПК- 6), СУОС ТПУ (УК -3), <i>CDIO Syllabus</i> (4.7), Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> ,
P3	Способен находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС ВО (ОПК- 1, ОПК- 2, ОПК-7), СУОС ТПУ (УК-3, УК- 4, УК- 5), <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3), Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> ,
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 ВО (ОПК-1, ОПК -2), СУОС ТПУ (УК-5, УК- 6), <i>CDIO Syllabus</i> (4.1), Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P5	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОПК- 5, ОПК- 6, ПК-1, ПК-2, ПК-4, ПК-5, ПК-7), СУОС ТПУ (УК- 4, УК- 5, УК- 6), <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.3, 2.4),

		Критерий 5 АИОР (п. 4.1, 2.2., 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P6	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 ВО (ОПК-7, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-7), СУОС ТПУ (УК- 2, УК- 6), <i>CDIO Syllabus</i> (2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P7	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 металлов, материаловедения и термообработки.	Требования ФГОС ВО (ОПК-4, ОПК-5, ОПК-6.; ПК-2, ПК-5), СУОС ТПУ (УК- 1, УК- 4), <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P8	Способен планировать и проводить фундаментальные исследования в проектах в области ядерно-физических исследований, взаимодействия излучения с веществом, а также модернизация современных и создание методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел и критически оценивать полученные результаты	Требования ФГОС ВО (ОПК-3, ОПК- 5, ОПК- 6, ОПК- 7, ПК-2, ПК-3), СУОС ТПУ (УК- 1, УК- 2), <i>CDIO Syllabus</i> (4.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

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

Школа – Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»
 Отделение школы (НОЦ) – Экспериментальной физики

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

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ81	Абдыр Аида Сериккызы

Тема работы:

Закономерности накопления и распределение водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно–дуговым методом

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

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

Титан, условия насыщения водородом из газовой среды, вакуумная установка «Радуга-спектр», автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller LPB анализатор водорода RHEN602 фирмы LECO.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> – Обзор литературных источников; – Подготовка образцов нержавеющей стали с покрытиями титана; – Оценка микроструктуры образцов нержавеющей стали с покрытиями титана; – Наводораживание образцов нержавеющей стали с покрытиями титана; – Анализ полученных результатов; – Социальная ответственность; – Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; – Заключение.
--	--

<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Сечин Андрей Александрович, ассистент ООД ШБИП</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Кащук Ирина Вадимовна, доцент ОСГН ШБИП</p>
<p>Иностранный язык</p>	<p>Аксёнова Наталия Валерьевна ОИЯ ШБИП</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</p>	

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

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ ИЯТШ	Кудияров Виктор Николаевич	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Абдыр Аида Сериккызы		

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

Студенту:

Группа ОБМ81	ФИО Абдыр Аида Сериккызы
------------------------	------------------------------------

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистрант	Направление/специальность	03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

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

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

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Потенциальные потребители результатов исследования Разработка анализа конкурентоспособности Выполнение SWOT-анализа проекта.</i>
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИ</i>
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Проведение оценки ресурсной и финансовой эффективности исследования.</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

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

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Кашук Ирина Вадимовна	к.т.н. доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Абдыр Аида Сериккызы		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа ОБМ81	ФИО Абдыр Аида Сериккызы
------------------------	------------------------------------

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистрант	Направление/специальность	03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Тема ВКР:

Закономерности накопления и распределение водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно–дуговым методом

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения

*Прибор: Осаждение покрытий титана (Ti) на установке «Радуга-Спектр»;
Рабочая зона: лаборатория;
Материал: титановый сплав марки ВТ1-0*

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - инструкция №18.16.24 по охране труда при выполнении работ на установке Радуга-Спектр; - инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В; - инструкция № 2-07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением. <p>Документы по воздействию ПЭВМ:</p> <ul style="list-style-type: none"> - инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ; - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы; - ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности; - ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности; - ГОСТ Р 50923-96. Рабочее место
--	--

	оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.
<p>2. Производственная безопасность:</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p>Анализ вредных и опасных факторов:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего; - Вредные производственные факторы, связанные с акустическими колебаниями в производственной среде; - Вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями переменного характера; - Вредные производственные факторы, связанные со световой средой; - Опасные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей; электрических потенциалов; - Пожароопасность.
<p>3. Экологическая безопасность:</p>	<p>Факторы рабочего места, влияющие на окружающую среду:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Выброс в атмосферу рабочего газа; - Выброс в атмосферу химических веществ;
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p>	<p>Возможные ЧС:</p> <ul style="list-style-type: none"> - выбросы ядовитых веществ; - пожары; - взрывы; - диверсии; - природные катаклизмы. <p>Наиболее вероятным ЧС является наступление сильных морозов, пожары.</p>

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД ШБИП	Сечин Андрей Александрович			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Абдыр Аида Сериккызы		

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

Школа – Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Уровень образования – магистратура

Отделение школы (НОЦ) – Экспериментальной физики

Период выполнения _____

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

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

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.03.2019	Аналитический обзор литературы	15
01.09.2019	Подготовка образцов нержавеющей стали с покрытиями титана	15
30.12.2019	Наводороживание образцов нержавеющей стали с покрытиями титана	20
30.04.2020	Анализ результатов	15
25.05.2020	Социальная ответственность	15
25.05.2020	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
25.05.2020	Заключение	5

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ ИЯТШ	Кудияров Виктор Николаевич	к.т.н.		

Консультант (при наличии)

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., профессор		

РЕФЕРАТ

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертационная работа 115 страница, 22 рисунков, 21 таблиц, 61 литературных источников, 1 приложение.

Ключевые слова: скорость сорбции, концентрация водорода, напыление, метод газозащитного наводороживания, титановый сплав.

Объектом исследования являются титановые покрытия, сформированные на образцах из нержавеющей стали 12Х18Н10Т катодно-дуговым методом.

Целью работы является определение закономерностей накопления и распределения водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно-дуговым методом

В процессе исследования проводилось ионно-плазменное осаждение покрытий. Также проводилась сканирующая электронная микроскопия. Оценивались фазовый состав и структура покрытия титана в исходном и наводороженном состоянии. Осуществлялось газозащитное наводороживание с последующей оценкой влияния водорода на структуру сплава. Осуществлялось осаждение титана катодно-дуговым методом.

В первой главе представлен теоретический обзор взаимодействия титана с водородом, фазовые превращения, а также применение титана для хранения водорода.

Во второй главе описаны экспериментальные установки: осаждение покрытий титана осуществлялось на установке «Радуга-Спектр», анализ микроструктуры проводилось на СЭМ с использованием микроскопа Hitachi TM-2800 газозащитное насыщения водородом с использованием автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller, дифрактометр Shimadzu XRD-7000S, метод плавления в среде инертного газа с использованием анализатора водорода RHEN 602 фирмы LECO.

В третьей главе предоставлены результаты проведенного исследования.

Осажденные покрытия содержат 100% α -фазы титана с гексагональной плотноупакованной решеткой. Во всех образцах наблюдается характерная текстура в направлении (002), обусловленная режимами напыления покрытий. В осажденных покрытиях титана содержание водорода не превышает значения 0,0013 масс. %, покрытие равномерное, переход покрытие-подложка четко выражен.

Образцы I серии, покрытия титана толщиной 20 мкм накапливают 3,96 масс. % водорода при наводороживании при температуре 450 °С. Увеличение температуры наводороживания до 500 °С приводит к снижению емкости до 3,24 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры до 550 °С приводит к еще большему снижению емкости до 2,84 масс.%. Образцы II серии, покрытия титана толщиной 80 мкм накапливают 3,98 масс. % водорода при наводороживании при температуре 450 °С. Увеличение температуры наводороживания до 500 °С приводит к снижению емкости до 1,29 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры до 550 °С приводит к еще большему снижению емкости до 0,78 масс.%. Особенности структурно-фазового состояния покрытий титана после наводороживания коррелируют с закономерностями процесса наводороживания. Для всех серий образцов фазовый состав зависит от концентрации водорода: чем больше концентрация водорода, тем выше объемная доля гидридов в покрытии.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	15
ГЛАВА 1. Теорическая часть	17
1.1. Взаимодействия водорода с титаном	17
1.2. Фазовые превращения в титановых сплавах	21
1.3. Применение титана для хранения водорода.....	23
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
2.1. Материал исследования.....	30
2.2. Ионная очистка поверхности и нанесения слоя титна на установке Радуга–Спектр	30
2.3. Газофазное наводороживание при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP	33
2.4. Измерение концентрации водорода при помощи анализатора RHEN602	39
2.5. Исследование распределения водорода по глубине при помощи спектрометра плазмы тлеющего разряда Profiler 2	40
2.6. Исследование особенностей накопления водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB	44
2.7. Исследование фазового состава, структурных параметров и анализ толщины титаного слоя на дифрактометре XRD-7000	48
ГЛАВА 3.....	51
3.1. Микроструктура покрытий	51
3.2. Наводороживание покрытий титана на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller.....	52

3.3. Рентгенофазовый анализ титановых покрытий	56
3.4. Определение содержание водорода в покрытиях методом плавления в среде инертного газа на анализаторе водорода RHEN602.....	60
3.5. Вывод по главе 3	60
ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	62
Введение	62
4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	63
4.1.1. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	63
4.1.2. SWOT-анализ.....	65
4.2. Планирование научно–исследовательских работ	67
4.2.1. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения	67
4.3. Бюджет научного исследования	71
4.3.1. Расчет материальных затрат научно–технического исследования	71
4.3.2. Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	72
4.3.3. Основная заработная плата	73
4.3.4. Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.....	74
4.3.5. Отчисления на социальные нужды	75
4.3.6. Накладные расходы	63
4.4. Определение сравнительной эффективности исследования	76

Выводы по главе 4.....	78
ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	79
Введение	79
5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности ...	79
5.2. Вредные факторы проектируемой производственной среды.....	81
5.2.1. Вредные производственные факторы,связанные с аномальными микrokлиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего.....	82
5.2.2. Расчет средств пожаротушения	84
5.2.3. Превышение уровни шума	85
5.2.4. Отклонение показателей электромагнитного излучения	86
5.3. Анализ опасных факторов	87
5.3.1. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека.....	87
5.3.2. Пожаравзрывоопасность	89
5.4. Охрана окружающей среды	91
5.5. Защита в чрезвычайных ситуациях.....	92
Выводы по главе 5.....	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	95
Приложение А	102

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование углеводородных ресурсов (нефть, газ, дизель, бензин) в качестве топлива становится все менее выгодным. Данные ресурсы являются не возобновляемыми источниками энергии, производство и использование которых приводит к экологическим проблемам. Приоритетом современной науки в поиске альтернативных возобновляемых и экологически чистых источников является обеспечение человеческой энергией на ближайшие несколько сотен лет. Одним из наиболее вероятных заменителей органического топлива для транспорта и энергетики является водород. Использование водорода для выработки энергии приводит к резкому снижению загрязнения окружающей среды. [1]. На пути к водородной энергетике стоит ряд проблем:

- Проблема получения и хранения водорода;
- Проблема накопления водорода на основе гидридных материалов;
- Проблема разработки автомобильных двигателей на водородном топливе.

Водородная энергетика — это направление производства и потребления энергии, которое основано на использовании водорода в качестве средства накопления, транспортировки. Проблема аккумуляирования водорода или хранения водорода является одной из главных проблем развития водородной энергетике [2]. Основное направление настоящего исследования посвящено разработке эффективных материалов накопителя водорода.

Основным направлением в этой области является создание металлогидридного аккумулятора водорода. Гидриды – твердые нелетучие вещества, которые образуются при соединении некоторых металлов с водородом. Принцип использования гидридов в качестве среды для хранения водорода прост: под давлением металл захватывает водород, который растворяется в металле, образуя новое химическое вещество, а при

нагревании гидрида газ отдается обратно [3]. Металлогидридный метод аккумуляирования водорода основан на способности ряда интерметаллических соединений, металлов, сплавов и композиционных материалов обратимо и селективно поглощать водород [4].

Большая часть металлогидридных аккумуляторов водорода основана на порошкообразном материале. В качестве материалов накопителя водорода используют порошки. Использование накопителя водорода в виде порошка имеет ряд преимуществ, а именно: высокие скорости сорбции и десорбции, достигающиеся за счет большой удельной площади поверхности этих порошков. Однако, для порошковых материалов-накопителей водорода существует проблема с теплопереносом. Это связано с необходимостью равномерного выделения водорода из металлогидридных больших аккумуляторов, которые сложно прогревать равномерно.

Решением описанной проблемы является применение металлогидридных материалов в качестве покрытия. В настоящее время потенциал использования пленочных аккумуляторов водорода недостаточно исследован.

Исходя из этого, целью настоящей работы является определение закономерностей накопления и распределения водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно-дуговым методом. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Сформировать покрытия титана при различных параметрах катодно-дуговым методом на подложках из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.
2. Определить плотность и пористость, изучить структурно-фазовое состояние и элементный состав сформированных покрытий в зависимости от параметров напыления.
3. Провести газофазное наводороживание, определить скорость сорбции и максимальную концентрацию водорода в покрытиях титана в зависимости от параметров напыления и наводороживания.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной главе приведен литературный обзор по титановому сплаву, в котором рассматриваются взаимодействия данного сплава с водородом. Показаны системы свойств водород-титан и прочностные характеристики сплава титана после наводороживания. Помимо этого, рассмотрено применение титана для хранения титана.

1.1. Взаимодействия водорода с титаном

Водород, поглощенный металлом, может присутствовать в нем в различных состояниях: с образованием твердых растворов; сформировывать сегрегацию на несовершенствах кристаллической структуры; адсорбируется на поверхности микрочастиц и частиц второй фазы; накапливается в микропорах в молекулярной форме; образует гидриды с основным металлом; взаимодействует с легирующими элементами и вторыми фазами [5].

Наличие даже малых примесей водорода приводит к пониженной пластичности, увеличению склонности к образованию трещин, высокой чувствительности к концентрациям напряжений в техническом титане и α -сплавах. $(\alpha+\beta)$ -сплавы при положительных результатах стандартных испытаний механических свойств на разрыв не выдерживают действия эксплуатационных нагрузок [7]. Совокупность явлений, связанных с вредным влиянием водорода на механические и технологические свойства титана и его сплавов, объединяется термином «водородная хрупкость титана».

Поведение водорода в металлах в значительной мере зависит от природы металла, степени его чистоты, количества и типа легирующих элементов, наличия напряжений, макро- и микродефектов, и ряда других факторов, некоторые из которых можно контролировать только приблизительно [18]. Это объясняет расхождение информации, имеющейся в литературе, о

свойствах водорода, растворенного в металлах, а также о зависимости его наиболее подвижной части, захваченной в ловушке, от внешних параметров и состава металла. Под "ловушками" подразумеваются области металла, в которых атомы водорода имеют пониженную потенциальную энергию по сравнению с его положениями в решетке. Так как водород в переходных элементах (в том числе и в титане) растворяется, отдавая электрон в электронный газ металла, любой дефект, создающий электронную вакансию, должен притягивать атомы водорода. Такими дефектами, в частности, являются атомы замещения, расположенные в таблице Менделеева левее металла-растворителя. Ловушки, вызванные взаимодействием атомов водорода и дефектов решетки, включают в себя упругие поля дислокаций, когерентные и полу когерентные межзерновые и межфазные границы, вершины трещин [7].

Водород, попадающий в металл в условиях плавления и литья, является одной из основных причин таких дефектов, как раковины, пузырьки и трещины. Однако даже при отсутствии этих макроскопических дефектов водород вызывает заметное ухудшение пластических свойств металла (хрупкость водорода), что приводит к разрушению изделий, работающих при длительных или переменных нагрузках. Из-за очень низкой растворимости водорода в титане и его сплавах при комнатной температуре присутствие в них водорода приводит к выделению гидридов или, по крайней мере, к накоплению водорода в важных для скольжения и двойникования для деформации, что значительно снижает способность металла деформироваться.

В связи с этим установлены предельные концентрации водорода для технического титана – 100-150 ppm, для сплава TiAl6V4 – 125 ppm, TiV13Cr11Al3 – 200 ppm и т.д. [5]. Основным источником наводороживания при взаимодействии твердого титана и его сплавов с окружающей средой - пары воды. Они разлагаются с образованием оксидной пленки на поверхности

образца и водорода. Водород распределяется между газовой фазой и твердым титаном.

Адсорбированный при повышенных температурах, водород остается не только на поверхности. Водород диффундирует в титан с очень высокой скоростью. Например, при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ коэффициент диффузии водорода в α -титане составляет $1,5 \cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$. [6].

Диффузия водорода в титан происходит через участки, где поверхностная оксидная пленка разрушается, а затем растворяется в металле с образованием твердого раствора. Кристаллическая решетка из α -титана имеет два типа пустот, в которые могут быть помещены встроенные атомы: тетрагональные пустоты с радиусом $0,034\text{ нм}$ и октаэдрические пустоты с радиусом $0,062\text{ нм}$. Поскольку радиус атомов водорода составляет $0,041\text{ нм}$, они могут быть размещены только в октаэдрических пустотах. Большая свобода колебаний атомов водорода в таких пустотах увеличивает энергию системы. По этой причине растворимость водорода в фазе мала. Даже при относительно низких концентрациях водорода растворы твердого водорода в α -титане становятся термодинамически нестабильными. В объемно центрированной решетке, β -модификации титана, пустоты с радиусом $0,044\text{ нм}$ почти точно соответствуют атомному радиусу водорода, поэтому водород хорошо растворяется в β -фазе титана, стабилизируя его. Растворимость водорода в β -фазе может достигать 50% ат. при повышении температуры до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше, тогда как в α -фазе только до $\sim 7\%$ ат. при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунке 1).

Присутствие водорода в твердом растворе как так и фаз приводит к уширению кристаллической решетки, наиболее существенно в β -фазе – до $5,35\text{ об. \%}$ при концентрации водорода, близкой к предельной растворимости. После завершения образования твердого раствора значительное количество водорода может адсорбироваться на поверхности межзеренных щелей. Конечными продуктами водород-титанового взаимодействия являются

продукты переменного химического состава, представляющие собой фазы типа бертоллидного – гидриды

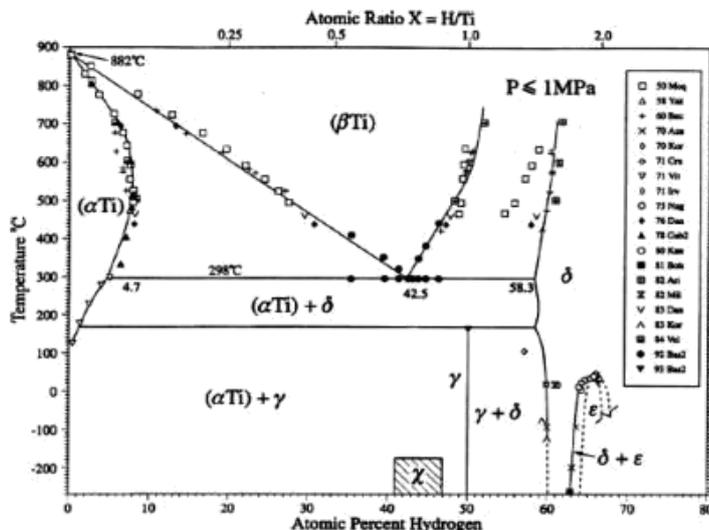


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы титан-водород

При температуре 300 °С и концентрации водорода ~ 40 % ат. (1,50 % масс.) происходит эвтектоидный распад β-фазы на α- фазу и δ- фазу - гидрид титана. Гидриды выделяются преимущественно вдоль плоскостей скольжения и двойникования (рисунок 2).



Рисунок 2 – Микроструктура титана с 0,05% водорода ×300

Поглощение титана в водород процесс обратимо, при температуре свыше 800 °С водород может быть полностью удален из титана. Тщательная дегазация устраняет один из продуктов реакции титана с водой, но оксидные соединения полностью остаются в металле и его качества приводят к ухудшению.

1.2. Фазовые превращения в титановых сплавах

В сплавах титана в основе всех фазовых превращений лежит полиморфное $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращение. При медленном охлаждении образующаяся α -фаза растет в форме пластин, согласно принципу структурно-размерного соответствия (рисунок. 3а). Если титановый сплав нагреть до температуры, при которой его структура представлена α - и β - фазами, то при последующем медленном охлаждении α - фаза сохраняется в виде полиэдрических зерен, а β - фаза испытывает полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, и, в итоге формируется смешанная структура из полиэдрических зерен сохранившейся α -фазы и пластинчатой превращенной β -фазы (рисунок. 3 б).

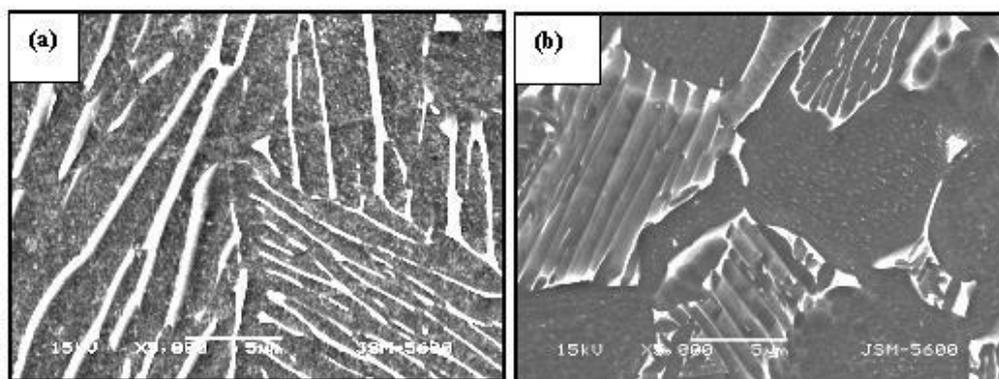


Рисунок 3.—Микроструктура Ti-6Al-4V: превращенная β -фаза (а) и равноосная первичная α – фаза + превращенная β -фаза (б)

Наиболее распространенные виды термической обработки титановых сплавов – отжиг, закалка и старение. На рисунке 4 [4] представлены фазовые превращения в титановых сплавах, легированных β - изоморфными стабилизаторами, после различных видов термической обработки: отжига (равновесное состояние), закалки, и закалки с последующим старением.

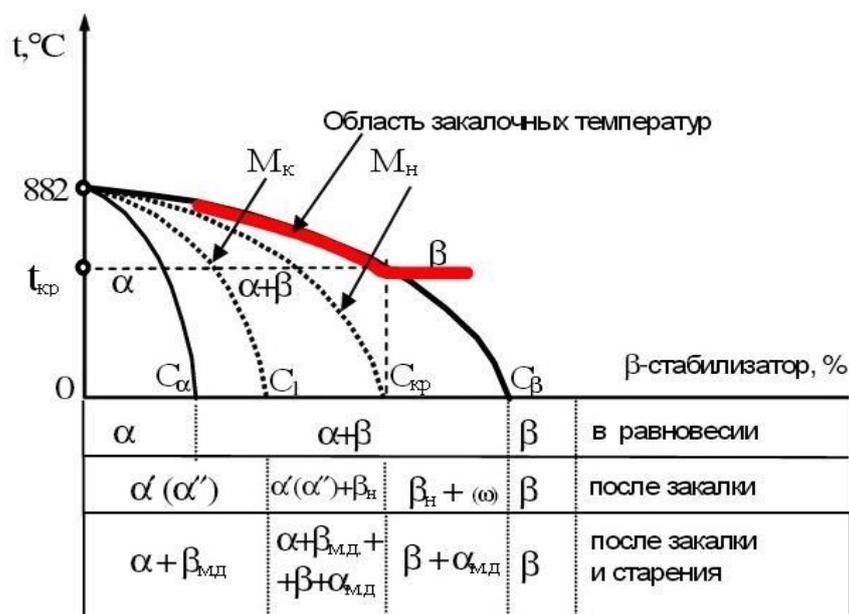


Рисунок 4 — Обобщенная диаграмма состояния «Ti – β - стабилизирующий легирующий элемент» и схема образования структур при закалке и старении ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ:

где, C_α – равновесная концентрация α - фазы, левее этой точки α -фаза термодинамически стабильна;

C_β – равновесная концентрация β -фазы; левее этой точки β - фаза термодинамически нестабильна, а правее– стабильна;

M_n – температура начала мартенситного превращения;

M_k – температура конца мартенситного превращения;

C_1 – концентрация, соответствующая точке пересечения линии M_k с осью концентраций; $C_{кр}$ концентрация, соответствующая точке пересечения линии M_n с осью концентраций;

$t_{кр}$ – критическая температура, соответствующая критической концентрации; при закалке титановых сплавов от температуры выше $t_{кр}$ образуется α' - фаза, а от более низких температур α' - фаза образовываться не может.

Фаза β_n – нестабильная, по кристаллической структуре не отличается от стабильной β - фазы; по сравнению с другими метастабильными фазами обладает наименьшей твердостью и высокой пластичностью.

Фаза α' – титановый мартенсит, представляющий собой пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в α -титане. Обычно образуется в малолегированных сплавах титана, имеет гексагональную структуру и по прочности превосходит α - фазу.

На рисунке 5 показана микроструктура титановых сплавов, полученная после закалки, с α' - фазой и $\alpha'+\beta$ [3].

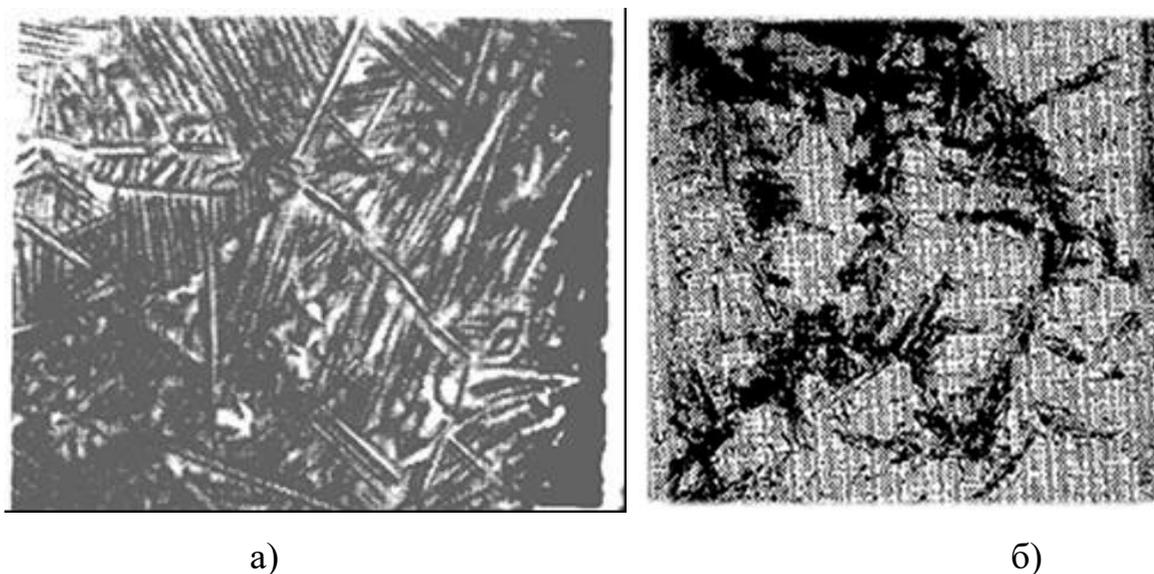


Рисунок 5 — Микроструктура титановых сплавов; а) α' -фаза (мартенсит, полученный после закалки с 1075оС), $\times 400$; б) $\alpha'+\beta$ – фазы (β -фаза – темная по границам зерен), $\times 100$.

Зафиксированные при быстром охлаждении метастабильные фазы α' , α'' , ω и β_n сравнительно устойчивы при низких температурах, но при нагреве распадаются с образованием мелкодисперсной смеси двух фаз ($\alpha+\beta$), что приводит к упрочнению сплавов. Этот процесс называют отпуском, или старением. Старение титановых сплавов протекает при температурах 450 – 650 °С и, как правило, требует длительной выдержки.

1.3. Применение титана для хранения водорода

Титан и его сплавы являются перспективными материалами для хранения водорода. Однако проникновение водорода сопровождается эксплуатационными проблемами.

сплавов для хранения водорода. В частности, проникновение и накопление водорода в титановых сплавах изменяет и механическое свойство. Поэтому исследования таких материалов в основном направлены на улучшение обратимости процессов абсорбции и выделения водорода, повышение термодинамических характеристик сплавов и увеличение их способности аккумулировать водород. В процессе гидрогенизации-дегидрирования образовавшиеся дефекты значительно снижают емкость накопления водорода и могут также использоваться для создания эффективных ловушек для водорода.

Взаимодействия водорода с порошком Ti будет полезно для разработки новых материалов для хранения водорода на основе Ti.

Водород является одним из наиболее энергоемких топлив, так как его удельная теплота сгорания почти в 3 раза выше, чем нефтяных моторных топлив. Качество водород и продуктов его сгорания является также их высокая экологическая чистота. К недостаткам водорода является его наименьшая плотность и повышенные пожаро и взрывоопасность. В связи с этим хранение водорода является актуальной проблемой.

Одним из основных проблем водородной энергетики являются большие затраты на транспортировку и хранение водорода. Проблема связан с очень низкой плотностью водорода в газообразном состоянии.

Пути решения проблемы хранения водорода можно выделить три основные способы:

- баллонный способ (в баллонах под давлением);
- криогенный способ (в жидком состоянии);
- металлогидридный способ.

Первые и второе способы не подходят для хранения водорода. Недостаток баллонного способа является относительно низкая плотность. Путем увеличения давления водорода в баллоне приводит к увеличению опасности. При недостатках криогенного способа является из-за его низкой

критической температуры. А также большие энергозатраты на ожижение хранения водорода криогенный способ делают очень дорогим.

Самым безопасный способ является металлгидридный способ, так как основная часть водорода связан с металлической матрицей силами химической связи [8].

Возвращаясь к проблеме хранения водорода в сплавах–накопителя водорода есть несколько требования:

- 1) обладать большой сорбционной емкостью;
- 2) легко поглощать и выделять водород при невысоких температурах и при давлениях водорода;
- 3) выделять максимального поглощение водорода при десорбции;
- 4) обладать высокой теплопроводимостью.

В статье [7] исследования связаны в основном со сплавами на основе TiFe, TiMn, TiV. Направлены на улучшение обратимости процессов поглощения выделения водорода, также на улучшение термодинамических характеристик сплавов и повышение их водородной емкости.

Гидриды металлов и, в частности, гидриды при комнатной температуре могут обеспечить альтернативное решение для аккумуляторных технологий.

В частности, гидриды металлов на основе TiFe являются отличными кандидатами для накопления энергии при распределении в стационарных приложениях благодаря их низкой стоимости, обилию их композиционных элементов и разумной емкости хранения водорода 1,9 мас.%. Из-за образования оксидного слоя титана активация материала является проблематичной, что делает невозможным воспроизведение аб (де) сорбции максимальное количество водорода в соединении без высокой температуры и высокого давления водорода.

Водород, хранимый с помощью физических методов, состоит из молекул H₂, слабо взаимодействующих со средой хранения. Принцип такого метода заключается в следующем: сжатый газообразный водород хранится в

различных емкостях и резервуарах типа газовых баллонов, трубопроводах, стеклянных микросферах и т.п.

Хранение водорода химическими методами поддерживается двумя процессами: химическими и физическими, при взаимодействии с некоторыми материалами. Суть хранения химическими методами заключается во взаимодействии молекулярного либо атомарного водорода с материалом среды хранения. Данная группа главным образом включает следующие методы:

- адсорбционный (цеолиты и родственные соединения; активированный уголь; углеводородные наноматериалы);
- абсорбционный (металлогидриды);
- химическое взаимодействие (аланаты; фуллерены и органические гидриды; аммиак; губчатое железо; водореагирующие сплавы на основе алюминия и кремния).

Решить проблему получения из бедных по водороду газовых смесей водорода высокой чистоты, можно созданием абсорбционных установок, в которых масса дисперсного порошка или компактного материала на его основе, содержащего органическое или металлическое связующее, последовательно работает в режиме сорбции–десорбции. При этом газовая смесь может содержать очень мало водорода – до 10 – 15 об. % [13, 16, 17].

Промышленная реализация способа поглощения заключается в следующем: в сосуд с титановым поглотителем водорода, снабженный системой теплообменников, подается водород при давлении, определяемом конструкцией электролизера. Контейнер охлаждают при помощи проточной воды для поддержания высокой скорости поглощения водорода, вода в свою очередь становится полезным теплоносителем и может быть применена в последующих технологических целях. Титан находящийся в контейнере с водородом сохраняет накопленную химическую энергию на протяжении долгого времени. Для отделения водорода в качестве дополнительного вектора энергии, когда потребление энергии превышает его выработку, в

систему теплообменника подают горячую воду или водяной пар при температуре 50-150 ° С; для нагрева последнего может быть использована часть тепла, выделяемого при окислении водорода. При десорбции, для окисления одного килограмма водорода затрачивается 500 ккал и выделяется около 34 тысяч ккал в виде тепла, что составляет разницу почти в 7 раз.

Данной статье [8] исследователи привели результаты процессов сорбции и десорбции водорода в сферическом порошке титана со средним размером частиц 19,4 мкм. Насыщение осуществлялось из газовой атмосферы при высоких температурах и давлении. Вывели следующие выводы:

–Слой оксида на поверхности частиц порошка растворяется в 150 сек в процессе насыщения водородом при 400 °С и еще быстрее при более высоких температурах и давлениях и не прерывают процессов сорбции водорода.

– Рост скорости водорода с ростом температуры и давления практически линейный.

– Постепенное уменьшение α -фазы и увеличение δ -гидридной фазы происходит в диапазоне концентраций водорода 0,69 ÷ 2,04% мас. Последующее увеличение концентрации водорода приводит к образованию ϵ -гидрида, а скорость водорода быстро замедляется и отклоняется от линейного закона.

–Концентрация ϵ -гидридной фазы увеличивается с 37 до 100% при увеличении водорода с 3,51 до 4,01% мас.

– Не происходит значительного повреждения материала после насыщения до 100% гидридов. Однако образование повышенной плотности дислокаций наблюдается после термической десорбции водорода.

– Там были обнаружены две стадии десорбции водорода из порошка гидрида Ti: распад гидридной фазы; и α - β фазовый переход, который, вероятно, является причиной увеличения плотности дислокаций.

Одной и важнейшей задач водородной энергетики является создание экономических и технических обоснованных аккумулятора для хранения

водорода. Также развиваются физические методы хранения водорода, в виде криогенной жидкости, а еще химические и физико—химические методы в виде абсорбции, адсорбции и химические реакции. Это образующая с водородом гидриды металлов.

Система хранения водорода содержит 5 масс. % водорода и выделять его при температуре не выше 373К. Одним из решающих критериев выбора системы аккумулирования является использование ее целесообразно в экономике.

По техническим результатам использование изобретения является устранение взрывоопасных и аварийных ситуациях. При повышении объемной плотности водорода в накопление и улучшение в его эксплуатационно—технических характеристик. Также при минимизации времени переходных режимов выделение водорода до 0,1с.

Физические методы, в которых предлагается аккумулирование водорода под большим давлением в пучках. Также можно выделить несколько картридж аккумулятора.

1. Картридж для хранения сжатого газообразного водорода.
2. Контейнер для водорода и его изотопов и картридж для его снаряжения.
3. Картридж для хранения и транспортировки водорода.

Контроль давления десорбируемого водорода программированием электротермического воздействия на сорбирующие элементы картриджей предоставляет возможность минимизации уровня давления в накопителе при поставке водорода потребителю.

Достижением высоких значений удельной плотности водорода в аккумуляторе способствует хранение водорода. Это связанное состояние водонасыщенной пленочной покрытии, наносимый на металлическую фольговую ленту.

Конструкция аккумулятора позволяет оперативную заправку (запасными картриджами) и дозаправку (как в виде замены картриджей, так и насыщения накопителя водородом под давлением). Экономическая эффективность

изготовления активных элементов картриджей позволяет их одноразовое использование с последующей утилизацией.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материал исследования

В качестве материала исследования использовались плоские квадратные образцы размером 20x20x1 мм из нержавеющей стали 12X181810Т. Перед измерениями проводилась подготовка образцов, включая следующие этапы: 1— шлифовка и полировка образцов с использованием карбидокремниевой шлифовальной бумаги с маркировками по ISO от 160 до 4000, 2— промывка в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 20 минут, 3— дополнительная промывка в ацетоне непосредственно перед помещением образцов в камеру установки «Радуга–спектр» для проведения ионно–плазменного покрытия.

Режимы осаждения соответствующих покрытий на подложки из стали, представлены в таблице 2.1. Толщина покрытий определялась по данным измерения высоты сформированной ступеньки (между не запылённым участком и покрытием) методом контактной профилометрии.

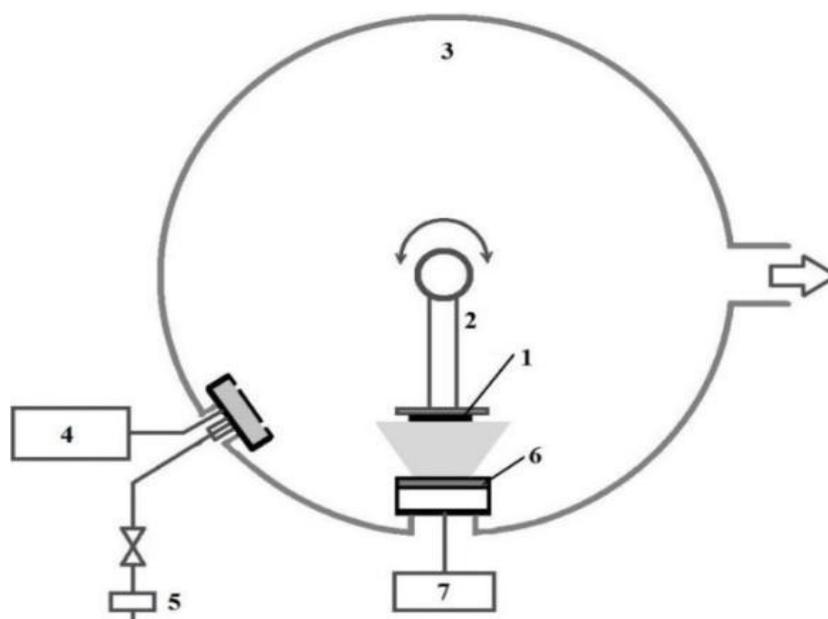
Таблица 2.1 – Режимы осаждения титана на подложки из стали 12X18H10T

	I_d , А	P , Па	Расстояние до подложки, см	t , мин	Толщина, мкм
I серия образцов	75	0,16	30	22	19±2
II серия образцов				80	78±4

2.2. Ионная очистка поверхности и нанесения слоя титана на установке Радуга –Спектр

Осаждение покрытий титана (Ti) осуществлялось на установке «Радуга-Спектр» отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета. Осаждение покрытий осуществлялось

катодно-дуговым методом (физический метод). Схема установки предоставлен на рисунке 6. Принцип метода заключается в конденсации на подложку (изделие) материала покрытия из плазменных потоков, генерируемых на катоде в катодном пятне вакуумной дуги сильноточного низковольтного разряда. Для реализации катодно-дугового метода использовался вакуумно-дуговой испаритель с титановым катодом. Использование дугового разряда обеспечивает формирование металлической плазмы с высокой степенью ионизации (свыше 90%). Среднее зарядовое состояние ионов титана составляло ~ 2 . В качестве катода использовался



титан марки ВТ1-0 (99,95%).

Рисунок 6 – Схема установки Радуга-Спектр: 1 – образец; 2 – держатель; 3 – вакуумная камера; 4 – ионный источник; 5 – источник аргона; 6 – никель; 7 – магнетрон

2.3. Газофазное наводороживание при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP

Автоматизированный комплекс регулятор газовой реакции (GRC) разработан для определения количества сорбированного газа с различными твердыми веществами в различных диапазонах температур и давлений. Принцип работы GRC показан на рисунке 7.

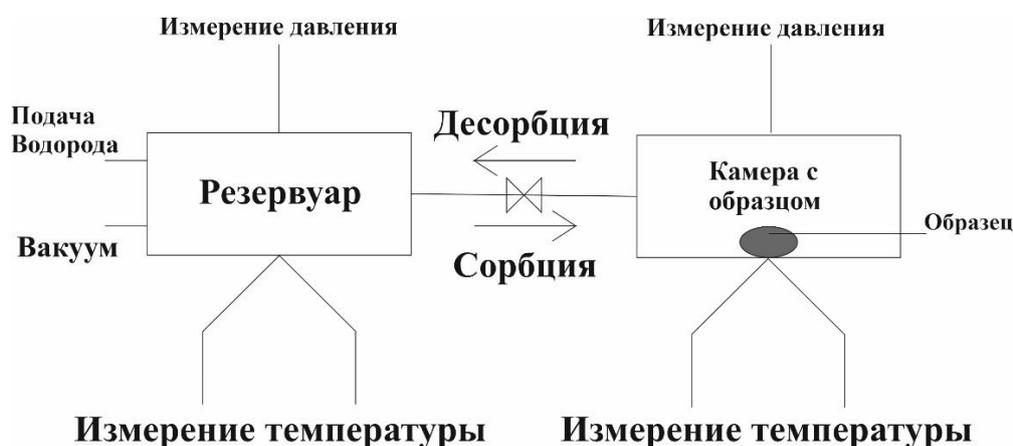


Рисунок 7 – Принцип работы автоматизированного комплекса GRC

Определить молярный объем (N_0) давления и температуру можно по количеству водорода в резервуаре. Для перехода водорода из резервуара в реакционную камеру необходимо открыть клапан, который располагается между ними. Общее количество водорода (N_g) рассчитывается после окончания поглощения водорода твердым телом в камере с образцом и в резервуаре.

Молярный объем водорода, поглощенного твердым телом (N_s) предоставлен формуле 1.

$$N_s = N_0 - N_g \quad (1)$$

В случае уже имеющегося водорода (N_{s0}) перед началом реакции, необходимо внести уже известные данные в программу. В этом случае формула 1 меняет свой вид на следующий (формула 2).

$$N_s = N_{s0} + N_0 - N_g \quad (2)$$

Молярный объем водорода вычисляется по закону идеального газа, из-за этого точность системы ограничивается точностью измерения давления и температуры. Для достижения точного результата необходимо постоянно поддерживать температуру на одном уровне [83]. Изучение сорбции водорода на GRC при нормальных условиях, число поглощенного водорода равно 0,3 см³.

Количество водорода находящегося в реакционной камере, во время и после реакции определяется давлением водорода по образцу, его температурой и объемом, который он занимает. Уравнение для одного моля газа записывается по формуле 3.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} \quad (3)$$

где B(T), C(T) и D(T) – второй, третий и четвертый коэффициенты, зависящие от температуры. Эти коэффициенты рассчитываются по уравнению Beattie and Bridgeman [9] при помощи пяти констант. Уравнения для коэффициентов представлены в формуле 4.

$$B(T) = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^a} \quad C(T) = -B_0b + \frac{A_0a}{RT} - \frac{B_0c}{T^3} \quad D(T) = \frac{B_0bc}{T^2} \quad (4)$$

Для водорода значения констант: A₀ = 0,1975, a = -0,00506, B₀ = 0,02096, b = -0,04359, c = 504.

Из уравнений 3 и 4 количество молекул газа в известном объеме и при известных давлении и температуре рассчитывается по формуле 5.

$$n = \left(\frac{pV}{RT}\right) / \left(1 + B(T)\frac{n}{V} + C(T)\frac{n^2}{V^2} + D(T)\frac{n^3}{V^3}\right) \quad (5)$$

Значение n определяется операционным методом. Определить количество поглощенного водорода, можно в абсолютном значении (см³), а так же и в относительном (массовые проценты). Для определения абсолютного значения поглощенного водорода, необходимо молярный объем водорода (посчитанный ранее в формулах 1 или 2), умножить на 22413,6. Относительное значение количества, поглощенного в массовых процентах (wt) определяется по формуле 6.

$$wt = \frac{N_s * M_G}{m * 100} \quad (6)$$

где m – масса образца и M_G – молярная масса газа ($2 \cdot 1,0079$ для водорода). Если известна молярная масса для образца, то соотношение (x) атомов газа к атомам образца определяется по формуле 7.

$$x = \frac{2N_s}{n/M} = \frac{2M}{M_G} \frac{wt}{100} = \frac{M \cdot wt}{100,79} \quad (7)$$

К примеру, если образец LaNi_5 (с молярным весом 432 г) сорбировал 1,4 масс.% водорода (значение рассчитывается по формуле 34), то количество водорода на один моль образца составит $432 \text{ г} \cdot 1,4 \text{ масс.\%} = 6,05 \text{ г}$. Тогда молярное содержание атомов водорода по формуле 35 составит $6,05/1,0079 = 6,00$. Таким образом, формула гидрида будет $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,00}$.

Специализированный комплекс GRC LP, внутренне устройство которого показано на рисунке 8, состоит из специального компьютера (1) с необходимым программным обеспечением на базе LabVIEW, высокотемпературной печи работающей в диапазоне температур ($30 \div 1000$ °C) или криостата (2), к особым реакционных камер (3): для работы с низким (4) и высоким (5) давлениями и контролера (6). Контролер составляется из системы управления комплексом (7) и вакуумной части. Вакуумная часть включает в себя объем (8), объем для напуска газов с низким давлением (9), объем для напуска газов с высоким давлением (10), набор пневматических и ручных клапанов, дросселей, вакуумметров, натекаелей фильтров. Между объемами для низкого и высокого давления и реакционными камерами установлены системы удаления водорода (11), через которые происходит удаление водорода при превышении его максимально допустимого давления. Специальный вакуумный пост (форвакуумный мембранный насос и турбомолекулярный насос) (12) применяется в установке для откачки и создания вакуума в системе. Водород в систему подается из баллона (13) или генератора (14). Для предотвращения повреждений соединительных проводов вследствие нагрева между печью и контроллером установлена система охлаждения (15).

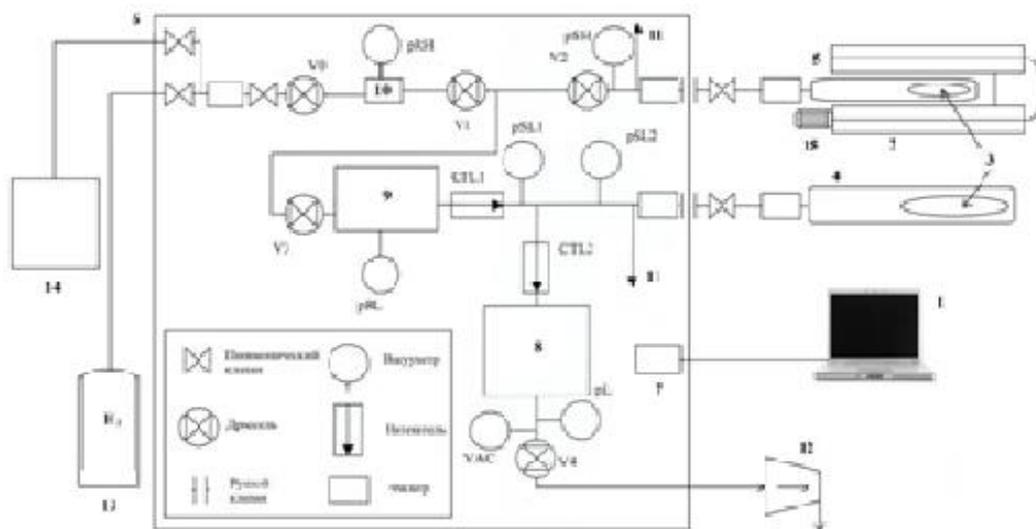


Рисунок 8 – Устройство специализированного комплекса Gas Reaction Controller LP:

1 – специальный компьютер с необходимым программным обеспечением; 2 – печь, работающая в диапазоне температур (30÷1000 °С)/криостат; 3 – образец; 4 – реакционная камера низкого давления; 5 – реакционная камера высокого давления; 6 – контроллер; 7 – система управления комплексом; 8 – объем; 9 – объем для напуска газов с низким давлением; 10 – объем для напуска газов с высоким давлением; 11 – система удаления водорода; 12 – вакуумный пост; 13 – баллон с водородом; 14 – генератор водорода; 15 – система охлаждения

За счет возможности одновременного использования криостата и печи возможно проведение испытаний в температурном диапазоне от -30 °С до 1000 °С. Чтобы нагреть камеру с образцом до высоких температур, прибегают к методу по нагреву камеры линейным способом с заданной скоростью нагрева и постоянной прокачкой. Чтобы не оставалось десорбции газа на стенке камеры и образца, необходима перекачка. Диапазон геометрических размеров образцов ограничиваются размером реакционных камер. Размер камер низкого давления равен $\varnothing 30$ мм на 80 мм и $\varnothing 6$ мм на 20 мм для камер высокого давления. Диапазон давления также имеет свои

рамки: для камер низкого давления – 202,64 кПа, для камер высокого давления 5066 кПа.

Исследователи при решении многих задач по взаимодействию водорода с материала, используют автоматические режимы работы GRC:

1. SOAK. При этом режиме, камера с образцом заполняется водородом при определенной температуре и давлении. Пока образец находится в условиях данной атмосферы, в программу на компьютере записываются значения температуры, давления и собственно количество поглощаемого водорода. Это режим используют при изучении кинетики сорбции водорода и подготовки образцов.

2. RELEASE. При работе данного режима давление водорода уменьшается, и все данные по зависимости десорбированного водорода от времени заносятся в программу. Чаще всего его применяют после режима описанного выше.

Эти два режима помогают изучить количество циклов сорбции и десорбции водорода, не извлекая образец из вакуумной камеры.

3. PCI. Построение зависимости максимального количества сорбированного (PCI absorption) или десорбированного (PCI desorption) водорода от давления в камере при постоянной температуре. Использование этого режима позволит получить такую информацию как гистерезис сорбции и десорбции водорода, а также скорости их реакции.

4. Monitor. Регулярное фиксирование температуры и давления в компьютере. Используется при нагреве образца и при вакуумном отжиге перед напуском водорода.

Эксперимент по изучению процессов сорбции и десорбции водорода проводится в несколько этапов: для начала измеряется масса и плотность образца, полученные данные вносят в программу; следующим этапом образец помещают в камеру, присоединенную к вакуумной камере, система вакуумируется, тем самым происходит нагрев либо охлаждение с непрерывной откачкой; выполняется один из режимов описанных выше;

процесс завершается откачкой водорода из камеры с последующим охлаждением либо нагревом (в зависимости от предыдущего действия) образца.

Для проверки работоспособности комплекса и получения достоверных данных, было решено провести исследование, применив при этом такие образцы как LaNi_5 и Y . Первый образец был помещен в камеру с высоким давлением, для предотвращения попадания мелких частиц металла образующихся при сорбции и десорбции он был обернут кварцевой ватой. Эксперимент проводился в режиме РСІ при высоком давлении и комнатной температуре. Второй образец был помещен в камеру низкого давления, но уже при высокой температуре достигавшей $800\text{ }^\circ\text{C}$. Образец предварительно обернули танталовой фольгой и кварцевой ватой, масса фольги было $3,3715\text{ г}$ и $0,58\text{ см}^3$ соответственно, масса самого же образца было не больше $1,2101\text{ г}$.

На рисунке 9 изображены графики зависимости количества сорбированного и десорбированного образцами водорода от давления в камере. Кинетика сорбции водорода образцами приведена на рисунке 10.

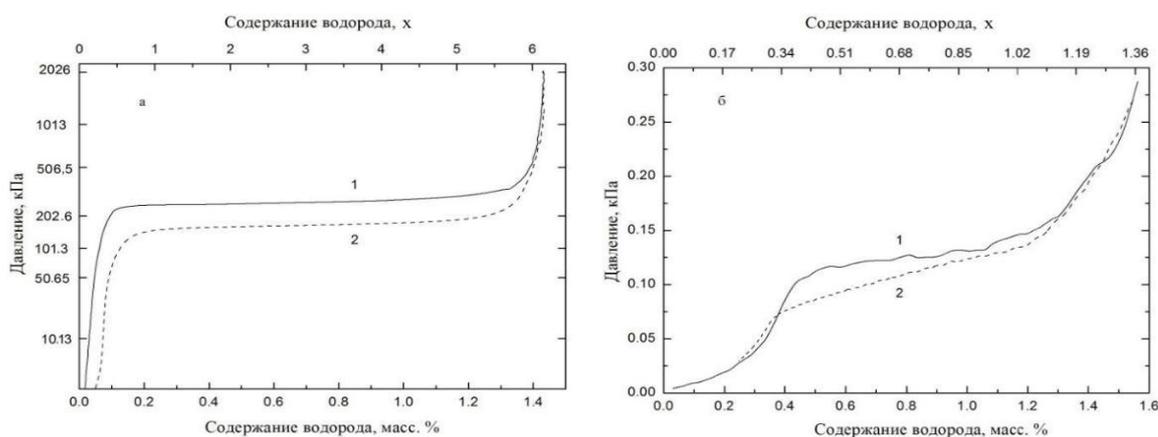


Рисунок 9 – График зависимости количества сорбированного и десорбированного водорода образцами (а – LaNi_5 , б – Y) от давления в камере: 1 – сорбция; 2 – десорбция.

Подводя итоги эксперимента, напрашивается следующий вывод: образец LaNi_5 , хорошо накапливает в себе водород при комнатной температуре, образуя при этом гидрид LaNi_5H_6 . Он является хорошим

материалом-накопителем водорода и может быть применен для калибровки установок используемые при исследовании процессов сорбции и десорбции водорода [9,10]. Второй образец (Y), оказался менее изученным материалом для накопления водорода, но при этом способным сорбировать большое количество водорода при высокой температуре и низком давлении. Результаты эксперимента подтверждают работоспособность и достоверность результатов, получаемых при использовании комплекса т.к. сходятся с результатами других авторов [9,10]. На рисунках 9 и 10 можно ознакомиться с полученными результатами.

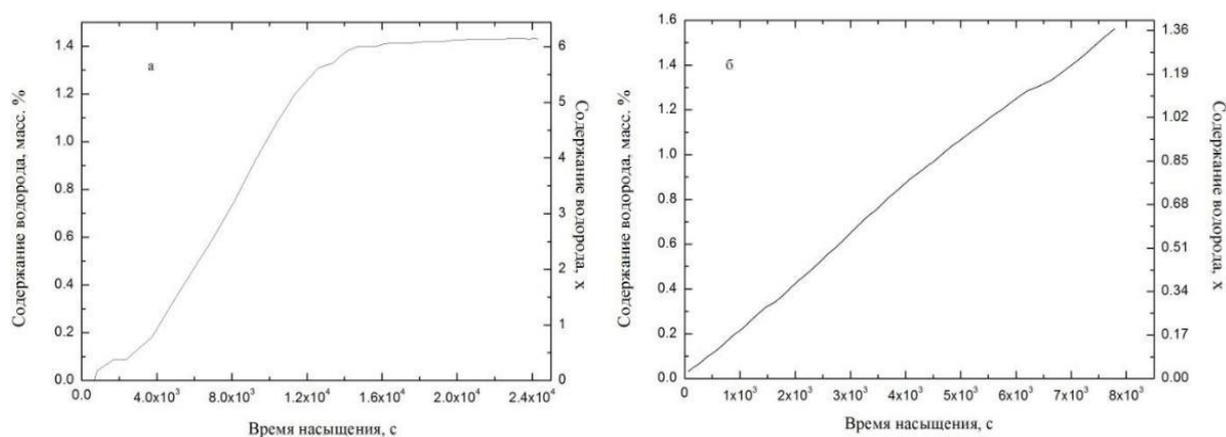


Рисунок 10 – График зависимости количества сорбированного водорода образцами (а – LaNi₅, б – Y) от времени

2.4. Измерение концентрации водорода при помощи анализатора RHEN602

Большую популярность в аналитической практике обрел метод, для определения водорода в металлах с помощью высокотемпературной экстракции в среде инертного газа с использованием анализаторов водорода фирмы «LECO». В России данный метод выполняется в металлическом анализаторе водорода «МЕТАВАК-В». Исследуемый образец нагревают до температуры 1800 °С, в графитовом тигле в условиях атмосферного газа. Путем интегрирования пика на выходе детектора по теплопроводности, измеряют вышедший водород. Необходимость нагрева исследуемого образца до очень высоких температур, является главным недостатком этого метода,

так как необходимо использовать дорогостоящее оборудование. Так же, к недостаткам относят: ограничение величины навески анализируемой пробы, трудности при химической очистке водорода от других газов, сложность измерения температуры экстракции.

Установка RHEN602 – это инструмент на платформе Windows, для определения концентрации водорода в металлах и сплавах. Принцип работы основан на сверхбыстром нагреве и последующем плавлении образца в специальной печи в потоке инертного газа (аргона). Содержание водорода определяется по регистрации отклонения значения теплопроводности газа-носителя (аргона) при помощи термокондуктометрической (ТК) ячейки. Анализ начинается с размещения специального незаполненного тигля из графита на нижнем электроде. После закрытия электродов специальный тигель очищается от примесных газов. Для этого через тигель пропускают ток около 700 А, тигель нагревают до чрезвычайно высоких температур и начинается процесс термического выделения примесных газов в графите. Это действие называется дегазация. После этого через тигель с образцом пропускают ток порядка 650 А, тигель и образец нагревают и образец расплавляют с выделением из него газов.

Газ (аргон), который действует как носитель, впервые проходит через нагретый оксид меди, чтобы удалить из него кислород. Затем газ проходит через Lecosorb (CaCl_2) и ангидрон (MgClO_4) для удаления углекислого газа и влаги. Этот процесс фильтрует газ-носитель прежде, чем он пройдет через основную часть ячейки ТК.

Когда образец нагревается, водород выделяется в поток транспортирующего газа и проходит через секцию измерения расхода системы. Пробный газ из печи проходит через регулятор массового расхода и через реагент Schutze (SiO_2), который превращает CO в CO_2 . Затем пробный газ проходит через Lecorb и ангидрон, которые удаляют CO_2 и влагу. Оставшийся газ переносится в колонку молекулярного фильтра, которая разделяет газовые компоненты в зависимости от размера молекулы. Затем

образец газа проходит через измерительную часть ячейки ТК, где измеряется содержание водорода.

Сигнал, который генерируемый ТК ячейкой передается на аналогово-цифровой преобразователь, а затем на ПК, и с помощью программы производится определение результатов концентрации водорода

2.5 Исследование распределения водорода по глубине при помощи спектрометра плазмы тлеющего разряда Profiler 2

Для исследования распределения элементов в образцах титанового сплава использовался метод оптической спектроскопии радиочастотного тлеющего разряда [11]. Этим методом можно анализировать поверхности и профиль распределения элементов покрытия толщиной от нескольких микрометров до нескольких нанометров.

Спектрометр тлеющего разряда – это атомно-эмиссионный спектрометр, служащий для измерения люминесценции (излучения) атомов разного рода элементов в плазме тлеющего разряда во время поэтапного катодного распыления от испытуемой поверхности. Результатом спектрометра является профиль послойного мультиэлементного анализа образца. Для анализа образцов, не являющихся проводниками, служит наличие радиочастотного источника. Оптическая система таких атомно-эмиссионных спектрометров сформирована таким образом, чтобы можно было обнаруживать десятки элементов разом.

Возбуждение люминесцентным разрядом включает явления, связанные с прохождением электрического тока через газ низкого давления.

Тлеющий разряд поддерживается соединением ионно-электронного излучения с поверхности катода и ионизации в плазме. Электроны, выделявшиеся и ускоряемые в электрическом поле разряда, вызывают возбуждение и ионизацию атомов рабочего газа (обычно аргона). Ионы аргона, поступающие на катод с большой скоростью, не только вызывают

ионно-электронное излучение, но и приводит к выбросу атомов из материала катода; этот метод используется для распыления и распыления образца. Распыленные атомы также участвуют в столкновениях в плазме, что приводит к процессам возбуждения и ионизации. Фотоны, испускаемые возбужденными атомами, могут быть обнаружены атомно-эмиссионной спектроскопией, а ионы могут быть обнаружены масс-спектрометрией.

Главным достоинство этих методов, является метод возбуждения тлеющего заряда узкими спектральными линиями. Низкая температура газа в тлеющем разряде обеспечивает нетермический характер проникания атомов образца в зону возбуждения спектра. Это происходит за счет катодного распыления поверхности образца в последствии ионной бомбардировки. Это позволяет откалибровать одну спектральную полосу по всему диапазону концентрации.

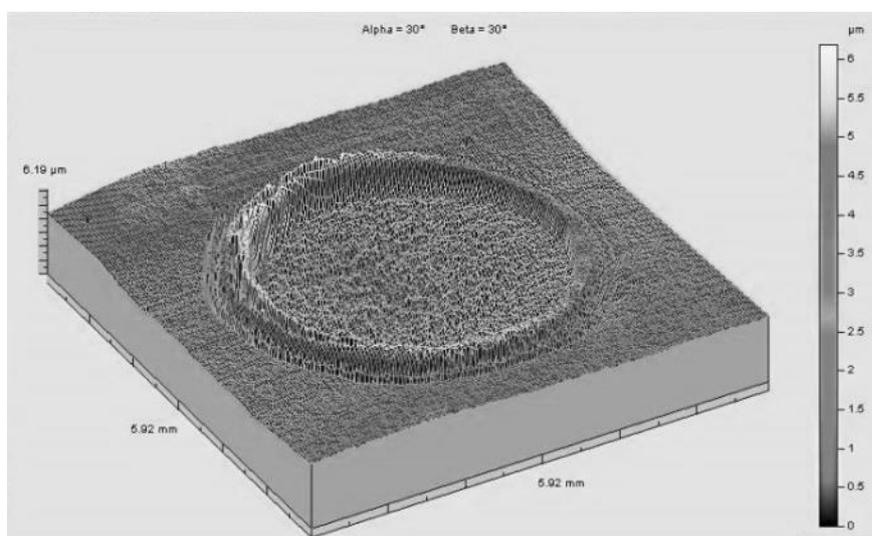


Рисунок 11 – Изображение кратера на поверхности образца титанового сплава

От глубины резкости и экспериментальных условий зависит качество проводимого анализа материалов плазменной спектроскопии.

Для оптимального разрешения глубины дно кратера должно быть ровным, а стенки должны быть перпендикулярны поверхности образца. В

этом случае равномерная, непрерывная скорость рассеивания может быть достигнута по всей области. Исходя из исследований [12], оптимальными экспериментальными данными являются давления 600-700 Па и мощность 35-45 В. С этими параметрами дно кратера плоское, а стенка кратера перпендикулярна поверхности образца (рисунок 11), обеспечивая наилучшее разрешение глубины.

Анализ проводился на плазменном спектрометре с тлеющим разрядом GD Profiler 2 фирмы Horiba. GD Profiler 2 – это оптический эмиссионный спектрометр радиочастотного тлеющего разряда (RF GD-OES). Тлеющий разряд (GD) находящийся в устройстве, возбуждается радиочастотным источником RF и оптическим эмиссионным спектрометром (OES). Источник RF GD-OES не похож на стеклянные трубки, которые используются в учебных лабораториях. Положительный электрод (анод) представляет собой медную полую трубку с отверстием в центре, противоположным образцу. Внутренний диаметр трубки составляет 4 мм. Напротив керамического тела на расстоянии 0,1-0,2 мм располагается поверхность образца. Расстояние между керамикой и трубкой должно быть более точным: это гарантирует, что анод находится в темной области плазмы, и образец будет распыляться, только в области перед полый трубки образца.

Энергия подается на заднюю часть образца через блок, который также обеспечивает охлаждение образца. Когда эксплуатационные режимы источника тщательно выбираются по определенным величинам давления аргона и мощности *RF*, происходит равномерное быстрое распыление образца, как показано на рисунке 11.

Распыление в GD быстрое (мкм/мин) и зависит от материала и условий эксплуатации. Это быстрее, чем другие методы поверхности.

Специфическая особенность GD является одновременно определить состав и профиль по глубине даже для многослойных образцов. Эту функцию нужно объяснить в деталях. Существует три основных процесса получения аналитического сигнала: 1) образование выбитых атомов, 2)

возбуждение, сопровождаемое возвратом в основное состояние и 3) обнаружение.

Поставка атомов связана с эффективностью распыления. Распыление происходит на поверхности образца напротив анода. Ионы аргона имеют среднюю энергию 50 эВ и сталкиваются с поверхностью образца. Эффективность распыления меняется в зависимости от материала, от его структуры и морфологии. Однако, как только атомы распылены, они становятся "независимыми" и поскольку возбуждение и девозбуждение происходит отрицательной области разряда (вдали от поверхности), возбуждение просто связано с параметрами плазмы.

Оптическая система спектрометра передает свет, испускаемый плазмой на датчик спектрометра. Оптика формируется одной или несколькими линзами, которые создают плазменное изображение на датчике спектрометра. Основной частью спектрометра является решетка. Решетка расположена на специальной подложке, которая не изменяется под действием тепла (Zerodur) и покрыта фоточувствительным слоем, на котором наносятся параллельные линии.

2.6. Исследование особенностей накопления водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB

Способ нахождения потока водорода методом термодесорбционной спектроскопии заключается в десорбции при постоянно нагреве с установленной постоянной скоростью, при этом, прослеживается зависимость относительной интенсивности десорбции водорода от температуры при построении графика. График содержит в себе информацию о максимумах интенсивности десорбции водорода при разных температурах, каждый максимум соответствует различным возможным состояниям водорода в металле. Для интерпретации возможных положений водорода в

металле в зависимости от температуры соответствующей максимальной интенсивности используется аналитический подход, разработанный Л и Ли [13,14]. Скорость выхода водорода увеличивается после определенной температуры из-за того, что скорость десорбции водорода из определенного положения увеличивается больше, чем содержание водорода в этом положении уменьшается. После того, как весь водород десорбируется из этого состояния, скорость выхода водорода снижается до исходного уровня. Максимальная температура при выходе водорода находится соотношением энергии связи в определенном состоянии к скорости нагрева. От содержания водорода и скорости нагрева зависит интенсивность его выхода. Состояние водорода в образце определяется по положению пика.

Энергия связи определенного состояния водорода в материале определяется как модуль произведения газовой постоянной и тангенса угла зависимости $\ln(\beta / T^2)$ от $1 / T$, где β - скорость при какой нагрев выполняется, T - температура максимальной интенсивности [15]. Содержание десорбированного водорода рассчитывается путем интегрирования температурной зависимости интенсивности десорбции водорода.

Зная энергию связи водорода в металле (используя метод TDS), можно оценить, в каком состоянии или в каком дефекте находился водород. Так, в некоторых работах [16, 17] было показано, что энергия связи водорода в форме гидридов находится в диапазоне значений от 100 кДж / моль до 110 кДж / моль, что зависит от способа включения водорода. Для краевой дислокации энергия связи составляет примерно 60 кДж / моль, и такая энергия связи будет верхним пределом для обратимых ловушек [18, 19].

Специализированный комплекс GRC LPB, внутреннее устройство которого показано на рисунке 12, состоит из специального компьютера (1) с необходимым программным обеспечением, печи, работающей в диапазоне температур (30 ÷ 1000 ° C) (2), специальных реакционных камер (3): для работы с низким (4) и высоким (5) давлениями и контроллером (6).

Контроллер состоит из комплексной системы управления (7) и вакуумной части. В состав вакуумной части входит встроенный турбомолекулярный насос (8), объем для подачи газов с низким давлением (9), объем для подачи газов с высоким давлением (10), набор пневматических и ручных клапанов, дросселей, вакуумметров, утечки и фильтры. Между объемами для камер низкого и высокого давления и реакционных камер установлены системы удаления водорода (11), через которые водород удаляется при превышении его максимально допустимого давления. Специальный вакуумный пост (форвакуумный диафрагменный насос и турбомолекулярный насос) (12) используется в установке для откачки и создания вакуума в системе. Водород вводится в систему из цилиндра (13) или генератора (14). Специальная система охлаждения (15) расположена между контроллером и печью, чтобы предотвратить повреждение соединительных проводов из-за нагрева. Также в вакуумную систему комплекса (16) встроен квадрупольный масс-спектрометр RGA100.

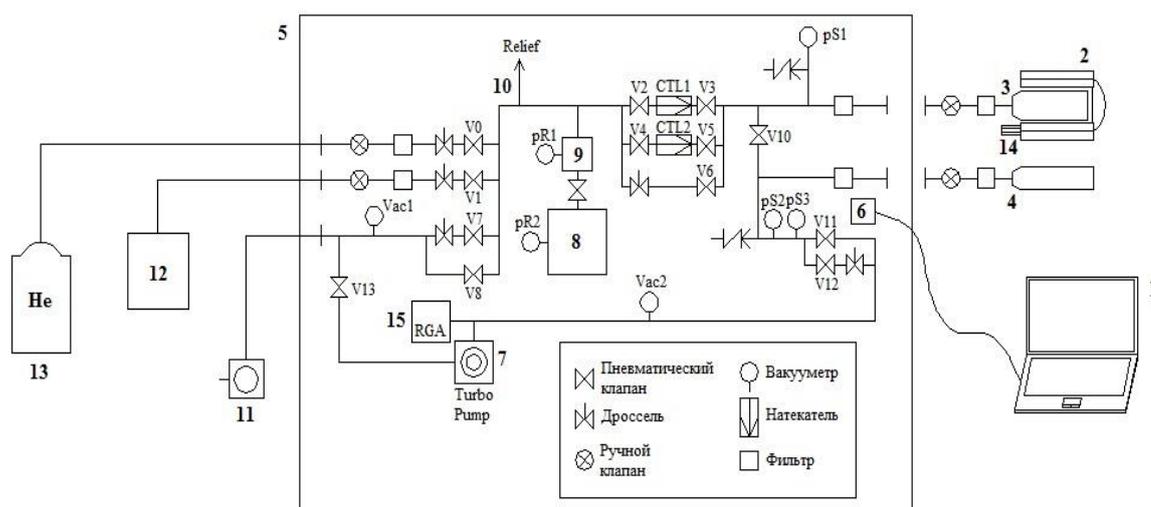


Рисунок 12 – Схема автоматизированного комплекса GasReactionController: 1 – компьютер; 2 – высокотемпературная печь; 3 – камера низкого давления; 4 – камера высокого давления; 5 – контроллер; 6 – электронная система управления комплексом; 7 – турбомолекулярный насос; 8 – резервуар низкого давления; 9 – резервуар высокого давления; 10 – система удаления

водорода; 11 – вакуумный пост; 12 – генератор водорода; 13 – баллон с гелием; 14 – система охлаждения; 15 – масс-спектрометр.

Проведение экспериментов по термодесорбционной спектроскопии на основе автоматизированного комплекса LPB GasReactionController позволяет получать спектры термодесорбции после насыщения образцов водородом без удаления образцов из вакуумной среды. Для этого образец помещают в реакционную камеру низкого или высокого давления в зависимости от условий эксперимента. Затем камера вакуумируется по пути на рисунке 1: вакуумный пост 12 - клапан V8 (клапан V7 используется вместе с дросселем при откачке большого количества водорода из вакуумной системы) - клапан V4 - клапан утечки CTL2 - клапан V5 - клапан V10 - необходимая камера. После удаления атмосферного воздуха из камеры осуществляется линейный нагрев до температуры, при которой будет происходить насыщение водородом. Во время нагрева камера непрерывно откачивается для удаления примесей, десорбированных из образца. После завершения нагрева заданное количество водорода вводится в камеру вдоль пути: водородный цилиндр 13 или генератор водорода 14 - бак низкого давления или бак высокого давления (при использовании камеры низкого или высокого давления соответственно) - клапан V2 - клапан утечки CTL1 - клапан V3 - клапан V10 - необходимая камера. Образец хранится в водородной среде при заданной температуре и постоянном давлении в течение необходимого времени. После завершения реакции нагрев отключают и водород откачивают из вакуумной системы вдоль пути для вакуумирования камеры, описанной выше.

После того, как образец охлажден до комнатной температуры, камера вакуумируется вдоль пути: вакуумный пост 12 - клапан V13 - встроенный турбомолекулярный насос 8 - клапан V11 (клапан V12 вместе с дросселем используется для уменьшения количества газа, поступающего в масс-спектрометр при нагреве) - необходим клапан V10 камеры. После достижения давления не более $1 \cdot 10^{-5}$ кПа от встроенного турбомолекулярного насоса до клапана V11 масс-спектрометр включается и

начинается линейный нагрев с заданной скоростью. При линейном нагреве водород и другие газы, присутствующие в образце и на стенках камеры, десорбируются и контролируются масс-спектрометром. При использовании программного обеспечения масс-спектрометра сразу отслеживаются до 8 различных примесей, например, водород, кислород, азот, углерод, водяной пар и т. Д. После завершения эксперимента образец охлаждается и затем может быть снова насыщен с водородом или удалены из камеры.

При изучении накопления водорода в материалах методом термодесорбционной спектроскопии необходимо тщательно подходить к чистоте как образцов, так и реакционной камеры. Также важно создать высокий вакуум в камере перед началом эксперимента. Для этого перед включением линейного нагрева камеру откачивают в течение нескольких часов с помощью внешнего вакуумного поста и встроенного турбомолекулярного насоса. Использование масс-спектрометра позволяет измерять парциальное давление всех газов в вакуумной системе. На рисунке 13 показана схема, показывающая состояние вакуума в камере перед началом нагрева. На абсциссе указаны массовые числа в газовой камере, а на ординате - соответствующие им парциальные давления.

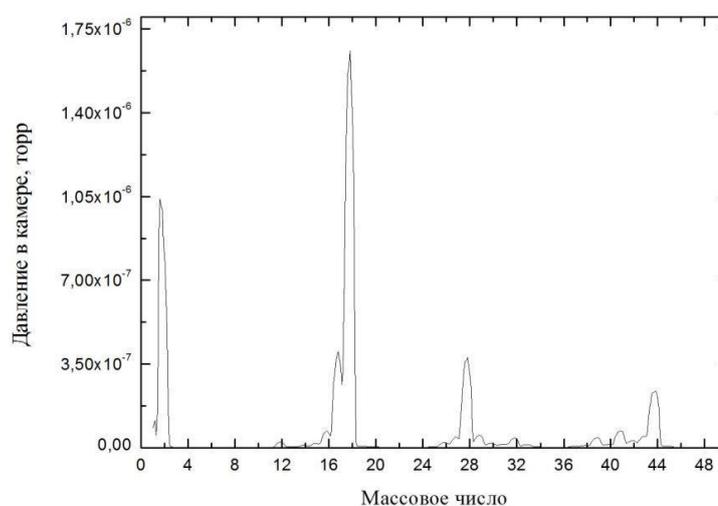


Рисунок 13– Парциальные давления газов в вакуумной системе перед началом нагрева

На диаграмме присутствуют несколько пиков, которые соответствуют молекулярному водороду (2), атомарному углероду (12), атомарному кислороду (16), HO^+ (17), парам воды (18), молекулярному азоту (28), молекулярному кислороду (32), углекислому газу (44). Присутствующие газы содержатся в тех же соотношениях в обычной атмосфере и в вакууме.

2.7. Исследование фазового состава, структурных параметров и анализ толщины титанового слоя на дифрактометре XRD-7000S

Определение структурно-фазового состояния и основных параметров образцов до и после гидрирования, а также анализ толщины титановых слоев, выполненных на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu. В дифрактометре использовалось $\text{Cu K}\alpha 1 / \alpha 2$ излучение. Основными параметрами для получения дифракционных картин были следующие: скорость съемки - 2° в минуту; шаг стрельбы - $0,03^\circ$; диапазон углов - $20-90^\circ$; набор данных в одну точку 1,5 секунды. Средний размер кристаллитов определяли с использованием основного соотношения Дебая-Шеррера. За основу было взято расширение дифракционных пиков с учетом возможного инструментального расширения и использования специального программного пакета PowderCell 2.4.

Изменяя угол падения рентгеновского пучка при асимметричном сканировании, глубина его проникновения варьировалась. Рисунок 14 демонстрирует схему эксперимента.

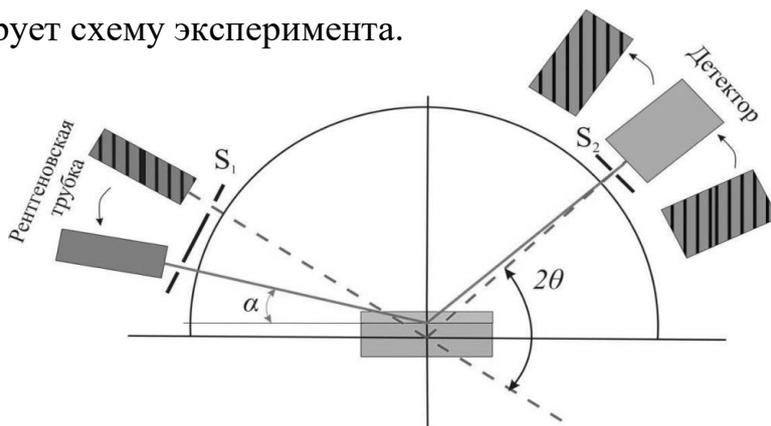


Рисунок 14 – Техника получения дифракционной картины для тонких пленок при симметричном измерении (пунктирная линия) и асимметричном (сплошная линия)

Угол падения уменьшался до исчезновения сигнала с подложки. Толщина покрытия рассчитывалась с использованием геометрии скользящей балки по следующей формуле:

$$h = \frac{\ln(1 - R) \sin (2\theta - \alpha)}{\mu(\sin\alpha + \sin (2\theta - \alpha))}$$

где α - угол падения, θ - угол скольжения (угол Брэгга), μ - коэффициент линейного поглощения, R - доля излучения, отраженного слоем с толщиной h . При определении толщины никелевого покрытия значение R имело значение 0,95.

Кроме того, определение толщины слоя никеля в зависимости от времени магнетронного распыления проводилось путем анализа профилей распределения элементов по глубине образцов. Профили были получены с использованием высокочастотного оптического плазменного спектрометра накаливания и плазмы Horiba Profiler 2.

ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Введение

Основной задачей данного раздела является оценка перспективности разработки и планирование финансовой и коммерческой ценности конечного продукта, предлагаемого в рамках научно-исследовательского проекта. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на такие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, какой бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

В связи с этим, целью данного раздела является проектирование и создание конкурентноспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности ресурсосбережения.

Достижение цели обеспечивается решением следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки;
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Целью магистерской диссертации является установление закономерностей накопления и распределение водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно–дуговым методом.

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

Для анализа, заинтересованной в результатах исследования, аудитории необходимо провести сегментирование рынка и тщательно проанализировать его целевой сегмент.

Целевой рынок – части (сегменты) рынка, на котором планируется продвигаться, в будущем, товар. В нашем случае - разработка. Сегмент рынка, в свою очередь, – это группы потенциально заинтересованных, в результатах исследования, лиц или организаций, обладающих набором общих признаков.

К потенциальным потребителям результатов исследования можно отнести как потребителей российского, так и международного рынков. На российском рынке потенциальным потребителем изготавливаемой продукции могут выступать университеты, научные центры и производства (например, ВСМПО-АВИСМА, ВНИИНМ им. Бочвара). Международный рынок в качестве потенциального потребителя может представить компанию LECO, Horiba. Также это могут быть международные лаборатории, занимающиеся вопросами водородной энергетики.

4.1.1 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

С целью успешного вывода разработки на рынок, необходимо постоянно и систематически проводить анализ аналогичных товаров конкурирующих групп, т.к. новые разработки постоянно появляются и изменяются с течением времени.

Анализ группы конкурирующих товаров необходимо проводить с целью внесения, в научное исследование, важных корректировок и

исправлений, целью которых является постоянное повышение конкурентоспособности товара (разработки) на рынке.

Рассматривая вышеописанный анализ с точки зрения ресурсосбережения и ресурсоэффективности, мы получаем группу показателей сравнительной эффективности научной разработки и определяем пути и возможности ее развития и востребованности в обозримом будущем.

В данной работе проводилось насыщение водородом исследуемого материала из газовой среды по методу Сиверста. После чего производилось измерение концентрации водорода методом плавления в среде инертного газа. Помимо использованной в данном исследовании методики можно измерять концентрацию водорода гравиметрическим и волюмометрическим методами. Оценочная карта технических решений приведена в таблице 4.1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле 4.1:

$$K = \sum B_i \cdot \text{Б}_i \quad (4.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; B_i – вес показателя (в долях единицы); Б_i – балл i -го показателя.

В данном исследовании:

Б_{k1} – балл, соответствующий измерению концентрации водорода гравиметрическим методом;

Б_{k2} – балл, соответствующий измерению концентрации водорода волюмометрическим методом;

K_{k1} – конкурентоспособность гравиметрического метода измерения концентрации водорода;

K_{k2} – конкурентоспособность волюмометрического метода измерения концентрации.

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

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентность		
		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. Быстрота обработки полученных результатов	0,2	5	4	3	1,0	0,8	0,6
2. Измерение концентрации водорода с наиболее высокой точностью	0,4	5	4	3	2,0	1,6	1,2
3. Достоверность получаемых результатов	0,05	5	4	4	0,25	0,2	0,2
4. Простота эксплуатации используемой методики	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
5. Возможность подключения к ЭВМ	0,02	5	4	4	0,1	0,08	0,08
6. Качество интеллектуального интерфейса	0,08	5	4	4	0,4	0,32	0,32
7. Надежность	0,2	4	4	4	0,8	0,8	0,8
8. Безопасность	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
Итого	1	38	33	30	4,7	4,1	3,55

По итогам анализа, представленным в карте сравнения оценок конкурентных разработок (технических решений), можно сделать вывод, что измерение концентрации водорода методом плавления в среде инертного газа опережает своих конкурентов по многим показателям, кроме критериев надежности и безопасности. Имея в своём арсенале целый ряд преимуществ перед конкурирующими разработками (техническими решениями), представленная методика плавления в среде инертного газа обладает более высокими показателями уровня качества и способности конкурировать с другими разработками при стандартном наборе определяющих параметров.

4.1.2. SWOT-анализ

С целью исследования внешней и внутренней сред разработки применяется анализ комплексный SWOT–анализ научно-исследовательской разработки. Специфика такого анализа характеризуется следующими этапами.

В первую очередь определяются сильные и слабые стороны реализованного, в магистерской диссертации, проекта. На следующем этапе выявляют возможности проекта, которые включают в себя все предпочтительные ситуации, возникающие в окружающей среде проекта. Последним этапом является выявление угроз для проекта, которые включают в себя все неблагоприятные для проекта ситуации, тенденции или изменения в окружающей среде проекта. В конечном счете, производится анализ интерактивной таблицы в виде записи наиболее коррелирующих слабых и сильных сторон и возможностей.

Итогом данного анализа является матрица SWOT, в которой приведены все составляющие данного проекта (таблица 4.2).

Таблица 4.2. SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательской разработки: С1. Возможность насыщения исследуемого материала до различных концентраций с относительно небольшой погрешностью С3. Наличие необходимого оборудования для проведения эксперимента С4. Легкий интерфейс управления. С5. Безопасность проведения исследований. С6. Получение образцов с равномерным распределением водорода по объему материала. С7. Достоверная оценка содержания водорода. С8. Решение фундаментальных задач исследования.	Слабые стороны научно-исследовательской разработки: Сл1. Длительность проведения анализа Сл2. Предварительная подготовка экспериментальных образцов перед анализом Сл3. Дорогостоящее обслуживание Сл4. Длительный срок поставок материалов для проведения научного исследования.
Возможности: В1. Потенциальное использование в других отраслях В2. Исследование взаимодействия водорода с металлом.	Возможность насыщения образцов до различных концентраций способствует появлению дополнительного спроса на проведение подобного исследования	Неоднородное распределение водорода в объеме материала способствует повышению спроса на конкурентные методики
Угрозы: У1. Несвоевременное финансирование научного исследования при дальнейшем развитии проекта. У2. Развитая конкуренция технологий производства. У3. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции.	Проведение аттестации разработанной методики. Получение патента на полезную модель. Внедрение разработанной методики в научно-исследовательские лаборатории	Привлечение посторонних инвесторов, в качестве грантов, для развития проекта

Опираясь на SWOT-анализ можно сделать вывод, что на данный момент преимущества используемых методов преобладают над его недостатками по сравнению с другими методами.

4.2. Планирование научно–исследовательских работ

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления.

Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы.

4.2.1 Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления бюджета.

Расчет трудоемкости и продолжительности работ представлен на примере работы «Составление и утверждение технического задания»

$$t_{\text{ожи}} = \frac{3t_{\text{мини}} + 2t_{\text{макси}}}{5} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 4}{5} = 2,8 \text{ чел-дн} \quad (4.6)$$

где $t_{\min i}$ – минимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является оптимистичной оценкой: при удачном стечении обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является пессимистичной оценкой: при неудачном стечении обстоятельств, чел.-дн.

На основании расчетов ожидаемой трудоемкости работ, необходимо определить продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p :

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i} = \frac{2,8}{1} = 2,8 \text{ раб. дн.} \quad (4.7)$$

где $Ч_i$ – количество исполнителей, одновременно выполняющих поставленную задачу, чел.

Расчет календарного коэффициента для пятидневной рабочей недели для инженера:

$$k_{\text{кал.инж}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48 \quad (4.8)$$

Расчет календарной продолжительности выполнения работы на примере работы «Наводороживания титанового сплава ВТ1-0»

$$T_{\text{кi.инж}} = T_{pi} * k_{\text{кал}} = 2,5 * 1,48 = 3,84 \approx 4 \text{ кал. дн.}$$

Расчет календарного коэффициента для шестидневной рабочей недели руководителя:

$$k_{\text{кал.рук}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22 \quad (4.9)$$

Расчет календарной продолжительности выполнения работы на примере работы «Составление и утверждение технического задания на НИ»

$$T_{\text{кi.рук}} = T_{pi} * k_{\text{кал}} = 2,1 * 1,22 = 2,56 \approx 3 \text{ кал. дн.} \quad (4.10)$$

Все рассчитанные значения в календарных днях округляется до целого числа, затем сводятся в таблицу 4.7

Таблица 4.7 –Временные показатели проведения НИ

Название работы	Трудоемкость работ						Длительность работ в рабочих днях T_{pi}		Длительность работ в календарных днях T_{ki}	
	t_{min} , чел-дни		t_{max} , чел-дни		$t_{ож}$, чел-дни					
	Руководитель	Инженер	Руководитель	Инженер	Руководитель	Инженер	Руководитель	Инженер	Руководитель	Инженер
Составление плана по исследованию	2	-	4	-	2,8	-	2,1	-	3	
Теоретический обзор литературы	-	2	-	4	-	2,8	-	2,5	-	4
Экспериментальное исследование	-	3	-	5	-	3,8	-	3,8	-	6
Исследование по наводороживанию титанового сплава ВТ1-0	2	2	3	3	2,4	2,4	1,2	1,2	2	2
Исследование титанового сплава ВТ1-0 после наводороживания	-	8	-	16	-	2,5	-	2,1	-	17
Обобщение и оценка полученных результатов	-	5	-	9	-	6,6	-	6,6	-	10
Подготовка отчета по проведенному исследованию	-	8	-	16	-	2,5	-	2,5	-	17

На основании представленного плана проекта был разработан план-график проведения НИ по магистерской диссертации (таблица 4.8).

Таблица 4.8. Календарный план-график проведения НИ по теме «Закономерности накопления и распределение водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке»

Код работы	Вид работ	Исполнители	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	3		
1	Получение задание	Руководитель	1	■															
2	Составление плана по исследованию	Руководитель	2		■														
3	Теоретический обзор литературы по тематике исследования	Инженер	20			■													
4	Экспериментальное исследование	Инженер	30				■	■	■	■	■								
6	Экспериментальное исследование по наводороживанию титанового сплава ВТ1-0	Инженер	7									■	■	■	■	■			
7	Экспериментальное исследование титанового сплава ВТ1-0 после наводороживания	Инженер	35										■	■	■	■	■	■	■
8	Обобщение и оценка полученных результатов	Руководитель, Инженер	10															■	■
9	Подготовка отчета по проведенному исследованию	Инженер	12																■
Итого			117																

Научный руководитель	■
Инженер	■

4.3. Бюджет научного исследования

Расчет материальных затрат включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы НИР.

4.3.1. Расчет материальных затрат научно-технического исследования

В статью расходов входят затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. В таблице 4.9 приведены данные расходов по статье.

Таблица 4.9. Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Сумма, руб.
Лист титанового сплава BT1-0	мм ³	2 520	1 950	295
Халат	шт.	1	550	550
Резиновые перчатки	шт.	4	25	100
Наждачная бумага	шт.	16	70	1120
Плавиковая кислота	мл	20	250	5
Азотная кислота	мл	20	250	5
Спирт	мл	100	67	7
			Итого	2082

4.3.2. Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Для выполнения магистерской диссертации использовался анализатор водорода RHEN602 фирмы LECO, работа которого основана на методе экстракции водорода в среде инертного газа, необходимый для проведения работ по научной теме. В качестве расходного материала для данного анализатора используется графитовый тигель, являющийся обязательным материалом для проведения анализа.

Средства на приобретение анализатора не затрачивались, так как анализатор уже был приобретен университетом. Необходимо рассчитать амортизационные отчисления на данный вид оборудования.

Срок полезного использования анализатора составляет 10 лет, поэтому норма амортизации равна (формула 4.11):

$$H_a = \frac{1}{n} * 100 = \frac{1}{10} * 100 = 10\% \quad (4.11)$$

где H_a – норма амортизации в процентах, n – срок полезного использования в годах.

Первоначальная стоимость оборудования составляет 8000000 рублей. Из этого следует, что годовая сумма амортизации составит (формула 4.12):

$$A_{\Gamma} = \frac{F_{\Pi} * H_a}{100} = \frac{8000000 * 10}{100} = 800000(\text{руб.}) \quad (4.12)$$

где F_{Π} – первоначальная стоимость.

В таком случае сумма ежедневных амортизационных расходов составит (формула 4.13):

$$A_M = \frac{A_{\Gamma}}{365} = \frac{800000}{365} = 2192(\text{руб.}) \quad (4.13)$$

Срок работы над проектом с использованием данного газоанализатора составляет 44 дня. За время работы сумма амортизации составляет (формула 4.8):

$$A = A_M * 44 = 96448(\text{руб.}) \quad (4.14)$$

4.3.3. Основная заработная плата

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по формуле 4.12:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (4.16)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника; $T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле 4.17 и 4.18:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_g} = \frac{60112 \cdot 10,4}{251} = 2490,6 \quad (4.17)$$

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера)

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_g} = \frac{24051 \cdot 10,4}{251} = 996,5 \quad (4.18)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб., F_g – действительный годовой фонд, M – количество месяцев работы без отпуска в течение года.

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

Для расчета основной заработной платы необходимо сформировать баланс рабочего времени, приведенного в таблице 4.11.

Таблица 4.11. Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	104
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Месячный должностной оклад работника (формула 4.15):

$$Z_M = Z_6 \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (4.15)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3; k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет 0,3; k_p – районный коэффициент, равный 1,3. В таблице 4.12 представлен расчет заработной платы.

Таблица 4.12. Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_M , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	28900	0,3	0,3	1,3	60112	2490,6	5,5	13709,3
Инженер	11563	0,3	0,3	1,3	24051	996,5	115	114597,5
Итого:								128306,8

4.3.4. Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении работы (формула 4.15):

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (4.15)$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты, который 15 %; $Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 4.13 приведены результаты расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.13. Таблица основной и дополнительной заработной платы.

Зарплата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	13709,3	114597,5
Дополнительная зарплата	2 056,3	17189,6
Зарплата исполнителя	15765,6	131787,1
Итого	147552,7	

4.3.5. Отчисления на социальные нужды

Отчисления во внебюджетные фонды является обязательным фактором, согласно законодательству Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Для расчета отчислений во внебюджетные фонды воспользуемся формулой 4.16:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}}(Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (4.16)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды, равный 30%.

Таблица 4.14. Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Заработная плата, руб.
Научный руководитель	15765,6
Инженер	131787,1
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	30%
Итого	
Научный руководитель	4729,6
Инженер	39536,1

4.3.6. Накладные расходы

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле 4.17:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (4.17)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент накладных расходов, который равен 30 %.

Таблица 4.15. Группировка затрат по статьям

Статьи							
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ, руб.	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчисления на социальные нужды, руб.	Прочие прямые расходы, руб.	Накладные расходы, руб.	Итого плановая себестоимость, руб.
2082	96448	128306,8	19245,9	44265,7	-	38491,9	343261,3

4.4. Определение сравнительной эффективности исследования

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

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется по формуле 4.18.

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (4.18)$$

где Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по формуле 4.19.

$$I_{pi} = \sum a_i * b_i \quad (4.19)$$

где a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки; b_i – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки.

В таблице 4.16 представлена сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта. Под исполнением 1 представлена метод экстракции в среде инертного газа.

Таблица 4.16. Сравнительная оценка характеристик

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Данный проект	Исполнение 1
Способствует росту производительности труда пользователя	0,25	5	5
Соответствует требованиям потребителей	0,15	4	4
Энергосбережение	0,2	4	4
Надежность	0,2	5	5
Материалоемкость	0,2	4	4
Интегральный показатель ресурсоэффективности		4,45	4,2

Характеристики имеют схожие критерии, так как методики реализованы для одного прибора. Каждая из представленных методик реализована для определенной задачи, но общие характеристики одинаковы.

Пример расчета интегрального показателя ресурсоэффективности:

$$I_p = 0,25 * 5 + 0,15 * 4 + 0,2 * 4 + 0,2 * 5 + 0,2 * 4 = 4,45$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле 4.20.

$$I_{\text{исп}} = \frac{I_{pi}}{I_{\text{финр}}} \quad (4.20)$$

Сравнительная эффективность проекта определяется по формуле 4.21.

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{д.п.}}}{I_{\text{исп}}} \quad (4.21)$$

В таблице 4.17 представлена сравнительная эффективность разработки.

Таблица 4.17 Сравнительная эффективность

№	Показатели	Данный проект	Исполнитель 1
1	Интегральный финансовый показатель	1	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности	4,45	4,45
3	Интегральный показатель эффективности	4,45	4,45
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1

Выводы по главе 4

В данной главе был проведен расчет затрат на выполнение научно-исследовательской работы. В процессе формирования бюджета были использованы группировки по материальным затратам (2082 руб.), по амортизационному отчислению оборудования (110869,3 руб.), затратам по основной заработной плате исполнителей (128306,8 руб.), затратам по дополнительной заработной плате (19245,9 руб.), отчислениям на социальные нужды (44265,7 руб.), накладные расходы (38491,9 руб.). Таким образом, всего бюджет составил 343261,3 руб. Основываясь на определении ресурсосберегающей, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования, проведя необходимый сравнительный анализ, можно сделать вывод о превосходстве выполненной разработки над аналогами. Полученные в ходе исследования результаты, могут быть использованы для дальнейших исследований систем металл-водород, а также имеет практическую ценность и в полной мере способствует решению многих фундаментальных задач.

ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Введение

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

Для выполнения магистерской диссертации на тему «Закономерности накопления и распределение водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно–дуговым методом» проводились серия исследования с применением различных установок. Одной из таких установок в исследовании является «Радуга–спектр», которое проводилось в отделении Экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий для осаждения покрытий катодно–дуговым методом. Также рассмотрено правила гигиены и безопасности труда при проведении работ на установке «Радуга–Спектр».

Также в главе проведен анализ опасных и вредных факторов, которые могут возникнуть на производстве. Рассмотрены требования пожарной безопасности, окружающей среды и определены наиболее типичные чрезвычайные ситуации.

5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Исследование по магистерской диссертации проводилось на установке «Радуга–Спектр». Основная работа заключалась в конденсации на подложку материала покрытия из плазменных потоков, генерируемых на катоде пятне вакуумной дуги сильноточного низковольтного разряда. Результаты получаемых измерений отображаются на экране ЭВМ. Исходя из

этого необходимо рассматривать эргономические требования для рабочего места оператора, которое связано с наблюдением данных с экрана ЭВМ. Для обоснования эргономических требований используются следующие нормативно правовые документы:

ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования

СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы" (с изменениями на 21 июня 2016 года)

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

ГОСТ Р ИСО 6385-2016 Эргономика. Применение эргономических принципов при проектировании производственных систем

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

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 к работе на аналитическом оборудовании допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование для решения вопроса о возможности работы в лаборатории. Каждый сотрудник лаборатории должен соблюдать правила её безопасности.

Рабочие места должны быть спроектированы таким образом, чтобы способствовать достижению целей производственной системы, в том числе достижению оптимальной общей рабочей нагрузки на сотрудников (ГОСТ Р ИСО 6385-2016). Рабочая среда должна быть разработана и поддерживаться таким образом, чтобы минимизировать неблагоприятные физические, химические, биологические и социальные условия, влияющие на здоровье и безопасность людей, а также на их способность и готовность выполнять стоящие перед ними задачи

Согласно ГОСТ Р 50923-96 рабочее место с дисплеем должно обеспечивать оператору возможность удобного выполнения работ в положении сидя и не создавать перегрузки костно-мышечной системы.

Основными элементами рабочего места оператора являются: рабочий стол, рабочий стул (кресло), дисплей, клавиатура. Рабочий стул должен быть подъемно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки от переднего края сиденья. Требования к каждому из этих элементов рабочего места рассмотрено в ГОСТ Р 50923-96 подробно. Дисплей на рабочем месте оператора должен располагаться так, чтобы изображение в любой его части было различимо без необходимости поднять или опустить голову.

Дисплей на рабочем месте должен быть установлен ниже уровня глаз оператора. Угол наблюдения экрана оператором относительно горизонтальной линии взгляда не должен превышать 60° , как показано на рисунке 5.1.

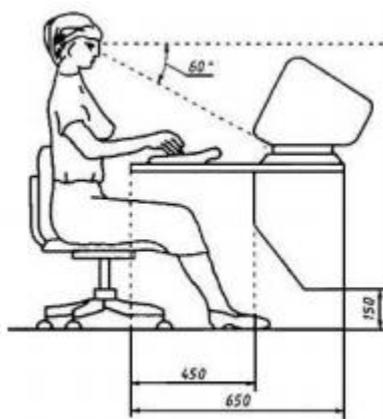


Рисунок 5.1 – Расположение дисплея на столе

5.2. Вредные факторы проектируемой производственной среды

В данном разделе был проведен анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при проведении исследований в лаборатории.

Для идентификации потенциальных факторов необходимо использовать ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1. Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	+	– СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение; – СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы»; – СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки; – СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений; – ГОСТ12.1.002-84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах;
2. Превышение уровня шума	–	–	+	
3. Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	
4. Отклонение показателей электромагнитного излучения	+	+	+	
5. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	–	+	+	
6. Повышенное содержание химических веществ в атмосфере окружающей среды	+	+	+	

5.2.1. Вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего

Основными факторами, характеризующими микроклимат производственной среды, являются: температура, подвижность и влажность воздуха. Отклонения данных параметров от нормы оказывает вредное влияние на человека, при этом обычно возникают ухудшение самочувствия работника, снижение эффективности работы и различные заболевания. Неблагоприятные условия могут вызывать перенапряжение механизма терморегуляции, что ведет к перегреву или переохлаждению организма. Высокая температура приводит к быстрой утомляемости работника, может привести к перегреву организма, тепловому удару. А низкая температура может вызвать местное или общее охлаждение организма, и привести к простудному заболеванию либо обморожению. Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление.

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

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

При нормировании метеорологических условий в производственных помещениях учитывают время года, физическую тяжесть выполняемых работ, а также количество избыточного тепла в помещении. Оптимальные и

допустимые метеорологические условия температуры и влажности воздуха устанавливаются согласно ГОСТ 12.1.005-88.

Для поддержания нормальных параметров микроклимата в рабочей зоне применяются следующие мероприятия: устройство систем вентиляции, кондиционирование воздуха и отопление. вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путем. Общий объем притока воздуха в помещении должен соответствовать объему вытяжки.

Согласно СН–254–71 объем производственных помещений должен быть таким, чтобы на одного работающего приходилось не менее 15 м³ свободного пространства и не менее 6 м² площади.

5.2.2. Расчет средств пожаротушения

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения применяются до прибытия пожарной команды. Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель.

Для определения необходимого количества первичных средств пожаротушения. Руководствуясь таблицей нормами для расчета первичных средств пожаротушения и правилам ППБ 01–03 осуществляется расчет.

Таблица 5.2 Нормы первичных средств пожаротушения

Категория помещения	Предельная защищаемая площадь, м ²	Класс пожара	Пенные и водные огнетушители вместимостью 10 л	Порошковые огнетушители вместимостью, л/массой огнетушащего вещества, кг			Хладоновые огнетушители вместимостью 2 (3) л	Углекислотные огнетушители вместимостью, л/массой огнетушащего вещества, кг	
				2/2	5/4	10/ 9		2/2	5(8)/ 3(5)
А, Б, В (горючие газы и жидкости)	200	А	2++	-	2+	1++	-	-	-
		В	4+	-	2+	1++	4+	-	-
		С	-	-	2+	1++	4+	-	-
		Д	-	-	2+	1++	-	-	-
		(Е)	-	-	2+	1++	-	-	2++
В	400	А	2++	4+	2++	1+	-	-	2+
		Д	-	-	2+	1++	-	-	-
		(Е)	-	-	2++	1+	2+	4+	2+
Г	800	В	2+	-	2++	1+	-	-	-
		С	-	4+	2++	1+	-	-	-
Г, Д	1800	А	2++	4++	2++	1+	-	-	-
		Д	-	-	2+	1++	-	-	-
		(Е)	-	2+	2++	1+	2+	4+	2++
Общественные здания	800	А	4++	8+	4++	2+	-	-	4+
		(Е)	-	-	4++	2+	4+	4+	2++

Для помещения площадью 15,9 м² рекомендовано установить 2 огнетушителей ОП–5

5.2.3. Превышение уровня шума

Воздействие шума в первую очередь влияет на органы слуха, нервную и сердечно сосудистую систему. Шумовое загрязнение среды на рабочем месте неблагоприятно воздействует на работающих: снижается внимание, увеличивается расход энергии при одинаковой физической нагрузке, замедляется скорость психических реакций и т.п. В результате снижается производительность труда и качество выполняемой работы.

Максимально допустимые уровни звука, уровни звукового давления и эквивалентные уровни звука для такой категории приведены в таблице 5.3. Таблица 5.3. Максимально допустимые уровни звука, уровни звукового давления и эквивалентные уровни звука

Уровни звукового давления в октавных полосах со среднегеометрическими частотами [Гц]									Уровни звука в [дБ]
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	60
93	79	70	68	58	55	52	52	49	

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

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

5.2.4. Отклонение показателей электромагнитного излучения

Электромагнитное поле – это силовое поле, образованное вокруг электрического тока, эквивалентное электрическому полю и магнитному полю, расположенным под прямыми углами друг к другу.

Источниками электромагнитного излучения являются приборы, работающие от электрического тока. Например, линии электропередач компьютеры, телефоны, и т.д.

Помещение, в котором располагается научно-исследовательское оборудование, оснащено персональными компьютерами. Исходя из этого основным источником электромагнитного излучения, в помещении лаборатории, является компьютер. В таблице 5.4 представлены частоты излучения ПК.

Таблица 5.4. Частоты излучения ПК

Источник	Диапазон частот
Монитор:	
• Сетевой трансформатор блока питания	50 Гц
• Статический преобразователь напряжения в импульсном блоке питания	20-100 кГц
• Блок кадровой развертки и синхронизации	48-160 Гц
• Ускоряющее анодное напряжение монитора (только для мониторов с ЭЛТ)	0 Гц (Электростатика)
Системный блок	50 Гц – 1000 МГц
Устройства ввода/вывода информации	0 Гц, 50 Гц
Источники бесперебойного питания	50 Гц, 20 – 100 кГц

В России система стандартов по электромагнитной безопасности складывается из ГОСТ и СанПиН. Максимально допустимые параметры плотности потока энергии электромагнитного поля составляют – 25 мкВт/см² в течение 8 часов, 100 мкВт/см² максимальное значение не превышает 1000 мкВт/см².

Длительное воздействие электромагнитного излучения на организм человека ведёт к нарушениям процессов в центральной нервной системе, сбоям в работе сердечно-сосудистой системы. Возможно появление катаракты хрусталика глаза, ломкости ногтей и выпадения волос. Первыми симптомами воздействия электромагнитных полей являются быстрая утомляемость, слабость, головные боли, понижение частоты пульса и повышение температуры тела.

5.3. Анализ опасных факторов

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

Воздействие электрического тока на человека носит разносторонний и своеобразный характер. Прохождение электрического тока через организм может вызвать у человека раздражение кожных покровов и повреждения различных внутренних органов. Пороговое значение не отпускающего электрического тока составляет 10 – 15 мА. Проходя через живые ткани организма человека, электрический ток производит электролитическое, термическое, механическое, световое, биологическое, световое воздействие на организм.

Термическое воздействие электрического тока характеризуется повышением температуры кожных покровов и мышечной ткани вплоть до ожогов.

Электролитическое воздействие тока на человека проявляется в разложении жидкостей организма, в том числе крови, на различные составляющие и, как следствие, нарушение их химико-физического состава.

Механическое воздействие электрического тока заключается в расслоении, разрыве тканей организма под воздействием электродинамического эффекта, а также мгновенного, похожего на взрыв, образования пара из жидкости тканей и крови. Так же механическое воздействие электрического тока характеризуется сильным сокращением мышечных тканей, вплоть до их разрыва.

Биологическое воздействие электрического тока проявляется в раздражении живых тканей организма человека и сопровождается судорожными сокращениями мышц.

Световое воздействие возникает при появлении электрической дуги и приводит к ожогу слизистой оболочки глаз.

С целью обеспечения максимальной защиты от поражения электрическим током необходимо доскональное соблюдение правил технической эксплуатации электроустановок и проведение мероприятий по защите от электротравм.

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

Электроустановки классифицируют по напряжению: с номинальным напряжением до 1000 В (помещения без повышенной опасности), до 1000 В с присутствием агрессивной среды (помещения с повышенной опасностью) и свыше 1000 В (особо опасные помещения).

Лаборатория относится к помещению с особой опасностью поражения электрическим током. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений, расположения токоведущих частей на недоступной высоте. К СКЗ относятся заземление и разделение электрической сети с помощью трансформаторов – в результате изолированные участки сети обладают большим сопротивлением изоляции и малой емкостью проводов относительно земли, за счет чего значительно улучшаются условия безопасности.

Основными электрозащитными средствами в электроустановках напряжением до 1000 В являются изолирующие штанги, указатели напряжения, а также изолирующие устройства и приспособления для ремонтных работ. Также безопасными номиналами являются $U=12\div36$ В, $I=0,1$ А, $R_{\text{заземления}}=4$ Ом.

К дополнительным изолирующим электрозащитным средствам относятся диэлектрические перчатки, резиновые коврики и дорожки, изолирующие подставки на фарфоровых изоляторах и переносные заземления.

Освобождение пострадавшего от действия тока напряжением свыше 1000 В может быть произведено только одним способом. Это отключение соответствующей части электрической установки специально обученными людьми.

5.3.2. Пожаровзрывоопасность

Согласно НПБ 105-03 по взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, статическое электричество и т. д. Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

- использование только исправного оборудования;
- проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;
 - содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.



Рисунок 5.2 – Пути эвакуации

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу (рисунок 5.2).

5.4. Охрана окружающей среды

Охрана окружающей среды – комплексная проблема и наиболее активной формой ее решения является сокращение вредных выбросов промышленных предприятий через полный переход к безотходным или малоотходным технологиям производства.

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.

Внастоящий 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:

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

5.5. Защита в чрезвычайных ситуациях

Производство находится в городе Томске с континентально-циклоническим климатом. Такие природные явления, как землетрясения, наводнения, засухи, ураганы, в данном городе отсутствуют.

Возможными чрезвычайными ситуациями на объекте, в данном случае, могут быть сильные морозы, которые характерны для Сибири и диверсии. Достижение критически низких температур может привести к авариям систем теплоснабжения и жизнеобеспечения, приостановке работы или обморожениям. В случае переморозки труб должны быть предусмотрены запасные обогреватели. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась.

Чрезвычайные ситуации, возникающие в результате диверсий, возникают все чаще. Зачастую такие угрозы оказываются ложными, но случаются взрывы и в действительности.

Для предупреждения вероятности осуществления диверсии предприятие необходимо оборудовать системой видеонаблюдения, круглосуточной охраной, пропускной системой, надежной системой связи, а также исключения распространения информации о системе охраны объекта, расположении помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве. Должностные лица раз в полгода проводят тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

Выводы по главе 6

В результате рассмотрение безопасности работы и гигиены труда при осуществлении на установке «Радуга–Спектр», для осаждения покрытий титана катодно–дуговым методом, были рассмотрены важные факторы техногенной безопасности, такие как опасность поражения электрическим током, химическими веществами, опасность поражения действием высокой температуры. Также были рассмотрены различные чрезвычайные ситуации при работе с экспериментальной установкой «Радуга-Спектр», а также правила предотвращению несчастных случаев.

В целях практической безопасности, был выполнен теоретический расчёт средства пожаротушения, который удовлетворяет требуемым нормам потребление первичных средств пожаротушения. В результате расчета средств пожаротушения для лабораторий с площадью 15,9 м² необходимо 2 огнетушителя ОП–5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена установлению закономерностей накопления и распределение водорода в покрытиях титана, сформированных на стальной подложке катодно-дуговым методом. По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1 Осаждение титана катодно-дуговым методом на образцы из нержавеющей стали 12Х18Н10Т при различных параметрах позволяет сформировать пористые и плотные покрытия с толщинами 20 и 80 мкм.

2 Осажденные покрытия содержат 100% α -фазы титана с гексагональной плотноупакованной решеткой. Во всех образцах наблюдается характерная текстура в направлении (002), обусловленная режимами напыления покрытий.

3 В осажденных покрытиях титана содержание водорода не превышает значения 0,0013 масс. %, покрытие равномерное, переход покрытие-подложка четко выражен.

4 Образцы I серии, покрытия титана толщиной 20 мкм накапливают 3,96 масс. % водорода при наводороживании при температуре 450 °С. Увеличение температуры наводороживания до 500 °С приводит к снижению емкости до 3,24 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры до 550 °С приводит к еще большему снижению емкости до 2,84 масс.%.

5 Образцы II серии, покрытия титана толщиной 80 мкм накапливают 3,98 масс. % водорода при наводороживании при температуре 450 °С. Увеличение температуры наводороживания до 500 °С приводит к снижению емкости до 1,29 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры до 550 °С приводит к еще большему снижению емкости до 0,78 масс.%.

6 Особенности структурно-фазового состояния покрытий титана после наводороживания коррелируют с закономерностями процесса наводороживания. Для всех серий образцов фазовый состав зависит от концентрации водорода: чем больше концентрация водорода, тем выше объемная доля гидридов в покрытии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский, А.Г. Шепелев, Ю.П. Курило, Т.А. Пономаренко, Д.В. Виноградов // *Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках / Вопросы атомной науки и техники. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники –2006.– № 1. – С.145 – 152.*
2. А.В. Звягинцева, А.О. Артемьева // *Современные накопители водорода на основе гибридных функциональных материалов /Журнал Вестник воронежского государственного технического университета –2017.–№5 том 13.– С.133-152.*
3. V.A. YartysM.V. LototskyuE. AkibaR. AlbertV.E. AntonovJ.R. AresM. BariccoN. BourgeoisC.E. BuckleyJ.M. Bellosta von ColbeJ.-C. CrivelloF. CuevasR.V. //Magnesium based materials for hydrogen basedenergy storage: Past, present and future/ *International Journal of Hydrogen Energy –2019.–№15.–P.7809–7859.*
4. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: *Металлургиздат*, 1985. 157 с.
5. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород и свойства металлов и сплавов. М.: *Наука*, 1988. 182с.
6. McQuillian A.D // *Proc. Roy. Soc.* 1950. 204 A(1078). P.302. A.D McQuillian // *J. Inst. Metals.* 1950/1951. №78. P. 249-257.
7. В.П. Мордовин ,С.В. Куцев // *Получение водородаккумулялирующего сплава TiFe и его применение в гидридной холодильной установке/ Журнал Машиностроение и инженерное образование –2010.– С.31–39*
8. V.N.Kudiiarov,M.S.Syrтанov,Yu.S.Bordulev,M.N.Babikhina,A.M.Lider,V. E.GubinT.L.Murashkina// *The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing/ International Journal of Hydrogen Energy – 2017.– Vol 42. – № 22. Pag. 15283 – 15289*
9. Voskuilen T., Zheng Y., Pourpoint T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2010. – Т. 35. – №. 19. – С. 10387-10395.

10. Cheng H.H., Deng X.X., Li S.L. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Т. 32. – №. 14. – С. 3046-3053.
11. Nelis T., Pallosi J. Glow discharge as a tool for surface and interface analysis // Applied Spectroscopy Reviews. – 2006. – Т. 41. – №. 3. – С. 227-258.
12. Lider A.M., Pushilina N.S., Kudiiarov V.N., Kroening M. Investigation of hydrogen distribution from the surface to the depth in technically pure titanium alloy with the help of glow discharge optical emission spectroscopy // Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications, 2013. – Т. 302. – С. 92-96.
13. Lee S.M., Lee Y.L. Structural relaxation and hydrogen solubility in an amorphous Pd80Si20 alloy // Journal of Applied Physics. – 1988. – Т. 63. – №. 9. – С. 4758-4760.
14. Choo W.Y., Lee J.Y. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel // Journal of Materials Science. – 1982. – Т. 17. – №. 7. – С. 1930-1938.
15. Izumi T., Itoh G. Thermal desorption spectroscopy study on the hydrogen trapping states in a pure aluminum // Materials transactions. – 2011. – Т. 52. – №. 2. – С. 130-134.
16. Furuya Y., Takasaki A., Mizuno K., Yoshiie T. Hydrogen desorption from pure titanium with different concentration levels of hydrogen // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Т. 446. – С. 447-450.
17. Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C. E., Boellinghaus T. Hydrogen trapping in β -21S titanium alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Т. 421. – №. 1. – С. 200-207.
18. Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., Abramov E. Thermal desorption spectroscopy (TDS) – Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Т. 445. – С. 625-631.
19. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement // Metallurgical Transactions A. – 1981. – Т. 12. № 5. – С. 835-844.
20. Кренинг М. и др. Неравновесные системы металл-водород

- //Известия Томского политехнического университета.
Инжиниринггеоресурсов. – 2003. – Т. 306. – №. 1.
21. Кулабухова Н. А. и др. Молекулярно-динамическое моделирование примеси водорода в ГЦК металлах //Известия Алтайского государственного университета. – 2011. – Т. 69. – №. 1-1.
22. Дергачев Ю. М. Абсорбция водорода переходными металлами //Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. – №. 2. – С. 147-150.
23. Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода //Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – №. 6. – С. 34-48.
24. Ажажа В. М. и др. Материалы для хранения водорода: анализ тенденции развития на основе данных об информационных потоках //Вопросы атомной науки и техники. – 2006.
25. Tarasov V. P. et al. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites //International Journal of Hydrogen Energy. – 2019.
26. Yartys V. A. et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future //International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Т. 44. – №. 15. – С. 7809-7859.
27. de Rango P., Marty P., Fruchart D. Hydrogen storage systems based on magnesium hydride: from laboratory tests to fuel cell integration //Applied Physics A. – 2016. – Т. 122. – №. 2. – С. 126.

28. Adams M. et al. Modelling a kinetic deviation of the magnesium hydrogenation reaction at conditions close to equilibrium //international journal of hydrogen energy. – 2019. – Т. 44. – №. 55. – С. 29123-29131.
29. Zhang J. et al. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials //RSC advances. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 408-428.
30. Yartys V. A. et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future //international journal of hydrogen energy. – 2019. – Т. 44. – №. 15. – С. 7809-7859.
31. Bogdanović B. et al. A process steam generator based on the high temperature magnesium hydride/magnesium heat storage system //International journal of hydrogen energy. – 1995. – Т. 20. – №. 10. – С. 811-822.
32. Lotosky M. et al. An outstanding effect of graphite in nano-MgH₂-TiH₂ on hydrogen storage performance //Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Т. 6. – №. 23. – С. 10740-10754.
33. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород: учебное пособие/Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов, Ю.И. Тюрин. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2008. – С. 286
34. Кудияров В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Тимченко Н.А. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды/В.Н. Кудияров, А.М. Лидер, Н.С. Пушилина, Н.А. Тимченко//Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 9. – С. 117-121.
35. Колачев, Б.А. Механические свойства титана и его сплавов/Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова – М.: Металлургия, – 1974.–С.544

36. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане /В.А. Ливанов, А.А. Буханова, Б.А. Колачев – М.: Metallurgy, – 1962. – С. 245
37. Шоршоров М.Х., Назаров Г.В. Сварка титана и его сплавов/М.Х. Шоршоров, Г.В. Назаров. – М.: Mashgiz, – 1959. – С. 136
38. Молчанова Е.К. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов. – М.: Машиностроение, – 1964. – С. 392
39. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Жаропрочные титановые сплавы. – Metallurgy, – 1976.
40. Голковский М.Г., Веселов С.В., Батаев И.А., Батаев А.А., Журавина Т.В., Руктуев А.А. Рентгеноструктурные исследования поверхностных слоев титана, легированного танталом/М.Г. Голковский, С.В. Веселов, И.А. Батаев, А.А. Батаев, Т.В. Журавина, А.А. Руктуев//Ползуновский вестник. – 2012. – №. 3-1. – С. 85.
41. Tian Y.S., Chen C.Z., Li S.T., Huo Q.H. Research progress on laser surface modification of titanium alloys/Y.S. Tian, C.Z. Chen, S.T. Li, Q.H. Huo//Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 242. – №. 1. – P. 177-184.
42. Song Y., Xu D.S., Yang R., Li D., Wu W.T., Guo Z.X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys/Y. Song, D.S. Xu, R. Yang, D. Li, W.T. Wu, Z.X. Guo//Materials Science and Engineering: A. – 1999. – Vol. 260. – №. 1. – P. 269-274.
43. Кузнецов В.В., Рубцов Э.Р., Шкуряков Н.П. Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе. Неметаллические материалы: учеб.пособие./В.В. Кузнецов, Э.Р. Рубцов, Н.П. Шкуряков – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2014. – С. 80
44. Moiseyev V.N. Titanium alloys: Russian aircraft and aerospace applications. – CRC press, – 2005.
45. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Современные жаропрочные титановые сплавы и перспективы их применения в двигателях.– М.: Metallurgy, – 1974.

46. Квасов Ф.И., Каганович И.Н., Кожевникова Л.И. Титан. Производство, применение, люди. – 1992.
47. Gogia A.K. High-temperature titanium alloys/A.K. Gogia//Defence Science Journal. – 2005. – Vol. 55. – №. 2. – P. 149.
48. Xiao B.L., Ma Z.Y., Bl J. Creep behavior of TiBw/Tiand (TiBw+TiCp)/Tiinsitu composite/B.L. Xiao, Z.Y. Ma, J. Bl//Journal of materials science letters. – 2002. – Vol. 21. – №. 11. – P. 859-861.
49. Вульф Б.К. Термическая обработка титановых сплавов/Б.К. Вульф//М.: Металлургия. – 1969. – С. 375.
50. Гадеев Д.В., Кириллова И.Н., Корелин А.В. Термическая обработка высокопрочного титанового сплава/Д.В. Гадеев, И.Н. Кириллова, А.В. Корелин//III международная научная школа для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов». – Екатеринбург, – 2014.
51. Novikov I.I., Mordukhovich A.M., Betsofen S.Y., Kuvshinov G.A., Isaev A.V., Dement'ev V.A. Heat treatment of titanium alloys. – 1980.
52. Ueda S., Daikoku T., Takeda Y., Hiromoto A., Nagai N., Moriguchi Y., Ito Y. Heat treatment of titanium alloys : пат. 4167427 США. – 1979.
53. Хорев А.И. Комплексное легирование и термомеханическая обработка титановых сплавов/А.И. Хорев//М.: Машиностроение. – 1979. – Т. 228.
54. Садикова Г.Х., Латыш В.В., Семенова И.П., Валиев Р.З. Влияние интенсивной пластической деформации и термомеханической обработки на структуру и свойства титана/Г.Х. Садикова, В.В. Латыш, И.П. Семенова, Р.З. Валиев//Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – №. 11. – С. 31-34.
55. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К. Водородная технология титановых сплавов. – 2002.
56. Бурнышев И.Н., Валиахметова О.М., Мутагарова С.А. Химико-термическая обработка титановых сплавов в порошковых средах/И.Н.

Бурнышев, О.М. Валиахметова, С.А. Мутагарова//Металловедение и термическая обработка металлов. – 2007. – №. 5. – С. 53-59.

57. Логачёва А.И. Комплексная технология изготовления тонкостенных элементов методом порошковой металлургии для производства деталей из конструкционных и функциональных сплавов на основе титана и никеля для изделий ракетно-космической техники: дис. д-ра тех.наук. ОАО «КОМПОЗИТ», Королев, 2016.

58. Методические указания к лабораторным работам по аналитической химии «Гравиметрические методы анализа» / Сост. Т.Н. Ермолаева. – Липецк: ЛГТУ, 2004. – с. 35., Манахова С.В. Основы количественного анализа: учеб.пособие / СВ. Манахова, Н. В. Шкаева. - Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2010. – с. 128.

59. MAXima_XXRD-7000 X-rayDiffractometer [Электронный ресурс] // Shimadzuexcellenceinscience. – Режим доступа: <http://shimadzu.com/an/elemental/xrd/xrd7000.html>

60. Определение общего и поверхностного водорода методом плавления в атмосфере инертного газа: [Электронный ресурс] // LECO Corporation – представительство в России. 2012. – Режим доступа: <http://ru.leco-europe.com/product/rhen602/>.

61. Савицкая Л.К. Методы рентгеноструктурных исследований //Томск: Томский гос. ун т. – 2003.; Грабовецкая Г.П. и др. Диффузия водорода в субмикроструктурном титане //Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – №. 2. – с. 55-59.

Приложение А
Раздел 1
Теоретическая часть

The theoretical part: The Interaction of Titanium Alloy with Hydrogen

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Абдыр Аида Сериккызы		

Консультант школы отделения (НОЦ) – Экспериментальной физики:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ ИЯТШ	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., профессор		

Консультант – лингвист ОИЯ ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ ШБИП	Аксёнова Наталия Валерьевна	к.филол.н.		

CHAPTER 1. THE THEORETICAL PART

This Chapter provides a literature review of the titanium alloy, which examines the interaction of this alloy with hydrogen. The systems of properties of hydrogen-titanium and strength characteristics of titanium alloy after hydrogenation are shown. In addition, the use of titanium for hydrogen storage is considered.

1.1 Hydrogen interaction with titanium

Hydrogen absorbed by the metal can present in various states: with the formation of solid solutions; to form segregation on imperfections of the crystal structure; adsorbed on the surface of microparticles and particles of the second phase; accumulates in micropores in molecular form; forms hydrides with the base metal; interacts with alloying elements and second phases [2].

The presence of even small hydrogen impurities leads to reduce ductility, increasing in the tendency to crack, and a high sensitivity to stress concentrations in industrial titanium and α -fusion. ($\alpha + \beta$) fusions with positive results of standard tensile tests of mechanical properties cannot withstand the action of operational loads [7]. The complex of phenomena associated with the harmful effect of hydrogen on the mechanical and technological properties of titanium and its fusions is combined by the term "titanium hydrogen brittleness".

The behavior of hydrogen in metals largely depends on the nature of the metal, degree of purity, the amount and type of alloying elements, the presence of stresses, macro- and microdefects, and a number of other factors, some of which can be controlled only approximately [9]. It explains the discrepancy between the information available in the literature on the properties of hydrogen dissolved in metals, as well as on the dependence of this most mobile part trapped in the trap on the external parameters and composition of the metal. By "traps" metal regions in which hydrogen atoms have a reduced potential energy compared to its positions in the lattice are meant. Since hydrogen in the transition elements

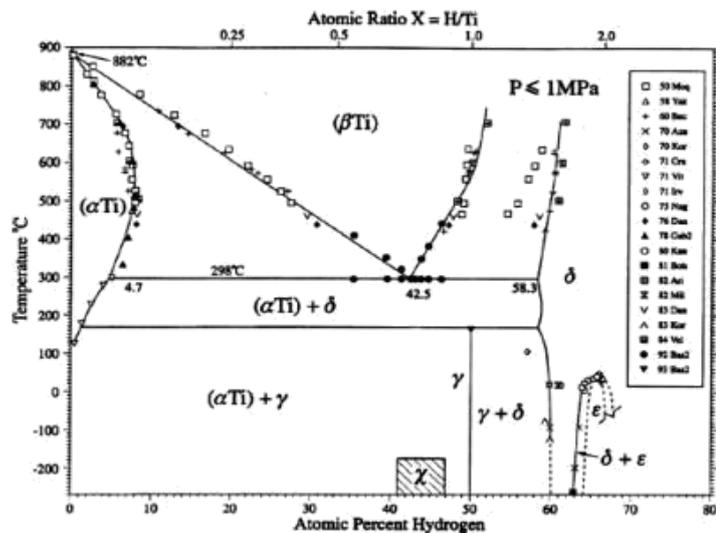
(including titanium) dissolves, giving the electron to the electron gas of the metal, any defect that creates an electronic vacancy should attract hydrogen atoms. Such defects, in particular, are substitutional atoms located in the periodic table to the left of the solvent metal. Traps caused by the interaction of hydrogen atoms and lattice defects include elastic dislocation fields, coherent and semi-coherent intergranular and interphase boundaries, and crack tops [4].

Hydrogen entering the metal under conditions of melting and casting is one of the main causes of such defects as shells, bubbles, and cracks. However, even in the absence of these macroscopic defects, hydrogen causes a noticeable deterioration in the plastic properties of the metal 18 (hydrogen brittleness), which leads to the destruction of products operating under prolonged or variable loads. Due to the very low solubility of hydrogen in titanium and its alloys at room temperature, the presence of hydrogen in them leads to the release of hydrides or, at least, to the accumulation of hydrogen in deformations important for sliding and twinning, significantly reduces the ability of a metal to deform.

In this regard, the maximum hydrogen concentrations were established for technical titanium - 100-150 ppm, for the TiAl6V4 alloy - 125 ppm, TiV13Cr11Al3 - 200 ppm, etc. [2]. The main source of hydrogenation in the interaction of solid titanium and its alloys with the environment is water vapors. They decompose to form an oxide film on the surface of the sample and hydrogen. Hydrogen is distributed between the gas phase and solid titanium. Adsorbed at elevated temperatures, hydrogen remains not only on the surface. Hydrogen diffuses into titanium at a very high speed. For example, at 500 °C, the diffusion coefficient of hydrogen in α -titanium is $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. [3]. Diffusion of hydrogen into titanium occurs through areas where the surface oxide film is destroyed and then dissolved in the metal to form a solid solution. The α -titanium crystal lattice has two types of voids into which embedded atoms can be placed: tetragonal voids with a radius of 0.034 nm and octahedral voids with a radius of 0.062 nm. Since the radius of the hydrogen atoms is 0.041 nm, they can only be placed in octahedral voids. Greater freedom of vibration of hydrogen atoms in such voids

increases the energy of the system. For this reason, the solubility of hydrogen in the phase is small. Even at relatively low hydrogen concentrations, solutions of solid hydrogen in α -titanium become thermodynamically unstable. In a volume-centered lattice, β -modification of titanium, voids with a radius of 0.044 nm almost exactly correspond to the atomic radius of hydrogen, therefore, hydrogen dissolves well in the β -phase of titanium, stabilizing it. The solubility of hydrogen in the β -phase can reach 50% at. with increasing temperature to 600 °C and higher, while in the α phase only up to $\sim 7\%$ at. at a temperature of 300 °C (Figure 1).

The presence of hydrogen in a solid solution of both phases leads to a broadening of the crystal lattice, most significantly in the β -phase - up to 5.35 vol. % at a hydrogen concentration close to ultimate solubility. After completion of the formation of a solid solution, a significant amount of hydrogen can be adsorbed on the surface of intergranular cracks. The final products of hydrogen-titanium



interaction are products of variable chemical composition, which are phases of the type of bertollide – hydrides.

Figure 1 - The state diagram of the titanium-hydrogen system

At a temperature of 300 °C and a hydrogen concentration of $\sim 40\%$ at. (1.50% wt.) Eutectoid decomposition of the β phase into the α phase and δ phase, titanium hydride, occurs. Hydrides stand out predominantly along the slip and twin planes (Figure 2).

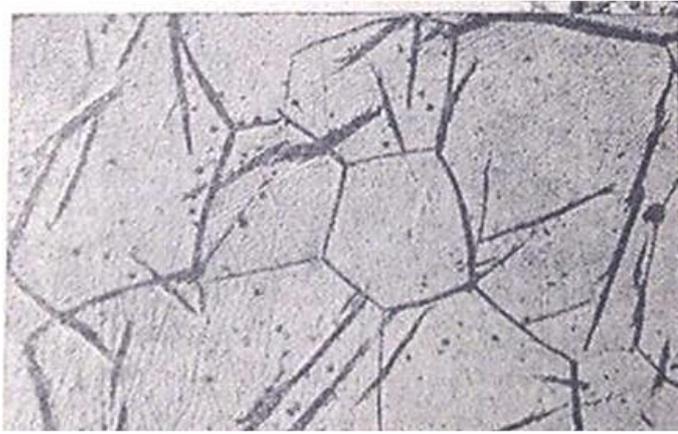


Figure 2 – Microstructure of titanium with 0.05% hydrogen x300

The absorption of titanium into hydrogen is reversible; at temperatures above 800 °C, hydrogen can be completely removed from titanium. Careful degassing eliminates one of the reaction products of titanium with water, but oxide compounds completely remain in the metal and its quality leads to deterioration.

1.2 Phase transformations in titanium alloys

In titanium alloys, the basis of all phase transformations is the polymorphic $\beta \leftrightarrow \alpha$ transformation. With slow cooling, the resulting α -phase grows in the form of plates, according to the principle of structural-dimensional correspondence (Fig. 3a). If a titanium alloy is heated to a temperature at which its structure is represented by α - and β -phases, then with subsequent slow cooling, the α -phase is preserved as polyhedral grains, and the β -phase experiences a polymorphic $\beta \rightarrow \alpha$ transformation, and, as a result, a mixed structure is formed from polyhedral grains of the preserved α -phase and the plate converted β -phase (figure. 3 b).

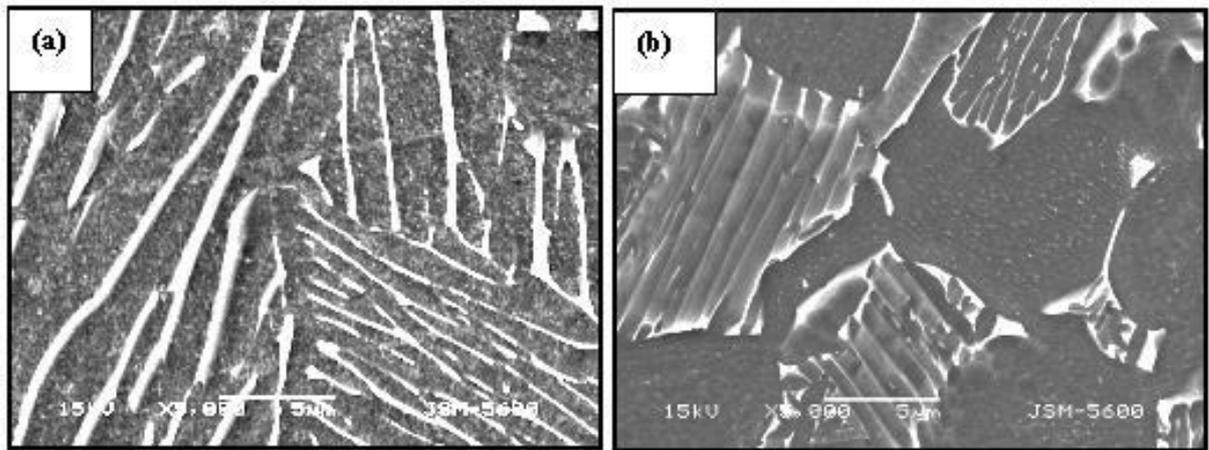


Figure 3 – Microstructure of Ti-6Al-4V: transformed β -phase (a) and equiaxial primary α -phase + transformed β -phase (b)

The most common types of heat treatment of titanium alloys are annealing, quenching and aging. Figure 4 [1] shows phase transformations in titanium alloys doped with β - isomorphous stabilizers after various types of heat treatment: annealing (equilibrium state), quenching, and quenching with subsequent aging.

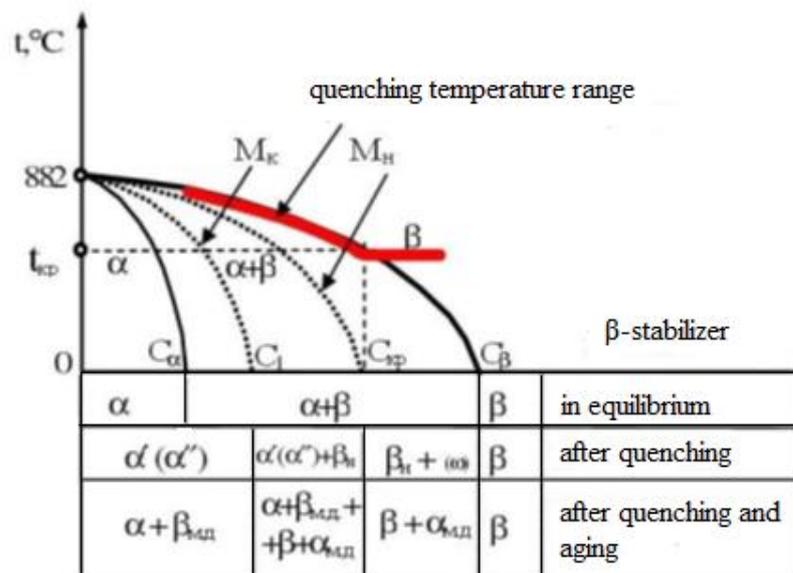


Figure 4-Generalized diagram of the "Ti – β - stabilizing alloying element" state and diagram of structure formation during quenching and aging of titanium alloys:

where, C_a is the equilibrium concentration of the α -phase, to the left of this point, the α -phase is thermodynamically stable;

C_b is the equilibrium concentration of the β -phase; to the left of this point, the β -phase is thermodynamically unstable, and to the right, it is stable;

M_n is temperature of the beginning of martensitic transformation;

M_k is temperature of the end of the martensitic transformation;

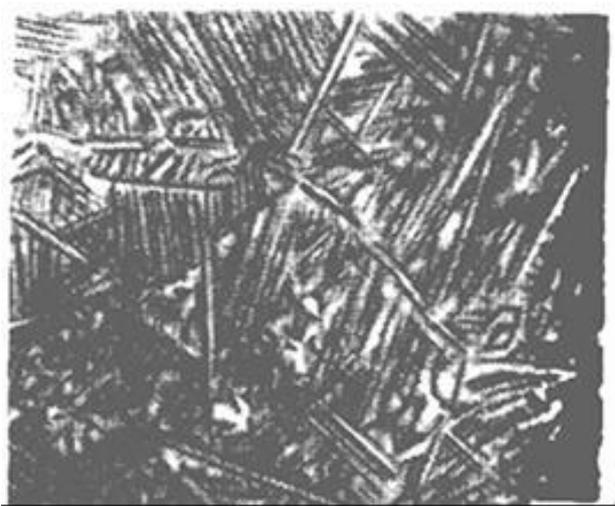
C_1 is concentration corresponding to the intersection point of the M_k line with the concentration axis; C_{cr} concentration corresponding to the intersection point of the M_n line with the concentration axis;

T_{cr} is the critical temperature corresponding to the critical concentration; when quenching titanium alloys from a temperature higher than T_{cr} , the α' -phase is formed, and from lower temperatures, the α' -phase cannot be formed.

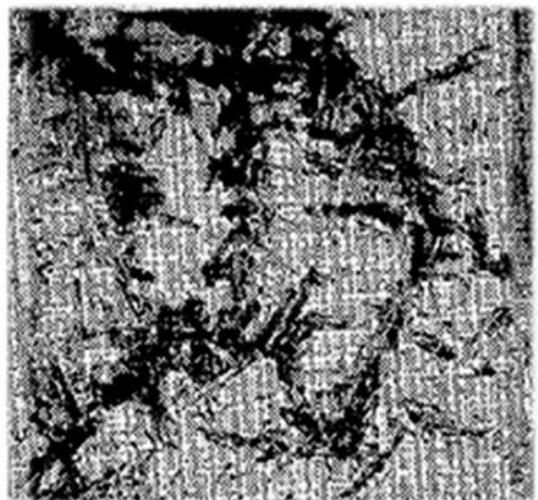
The β_n phase is unstable, does not differ in crystalline structure from the stable β phase; Compared with other metastable phases, it has the lowest hardness and high ductility.

Phase α' -titanium martensite, which is a supersaturated solid solution of alloying elements in α -titanium. It is usually formed in low-alloyed titanium alloys, has a hexagonal structure and is superior in strength to the α phase.

Figure 5 shows the microstructure of titanium alloys obtained after quenching, with α' -phase and $\alpha'+\beta$



a)



b)

Figure 5 – Microstructure of titanium alloys; a) α' -phase (martensite obtained after quenching at 1075 ° C), $\times 400$; b) $\alpha' + \beta$ - phases (β -phase - dark along grain boundaries), $\times 100$

The metastable phases α' , α'' , ω and β_n fixed at rapid cooling are relatively stable at low temperatures, but when heated they disintegrate to form a fine mixture of two phases ($\alpha+\beta$), which leads to the hardening of the alloys. This process is called vacation, or aging. Aging of titanium alloys occurs at temperatures of 450-650 °C and, as a rule, requires long exposure.

1.3 Application of titanium for hydrogen storage

Titanium and its alloys are promising materials for storing hydrogen. However, hydrogen penetration accompanies the operation of hydrogen storage alloys. In particular, the penetration and accumulation of hydrogen in titanium alloys also changes the mechanical property. Therefore, the research of such materials is mainly aimed at improving the reversibility of the processes of absorption and release of hydrogen, increasing the thermodynamic characteristics of alloys and increasing their ability to accumulate hydrogen. During hydrogenation-dehydrogenation, the resulting defects significantly reduce the hydrogen storage capacity and can also be used to create effective hydrogen traps.

The interaction of hydrogen with Ti powder will be useful for the development of new Ti-based hydrogen storage materials.

Hydrogen is one of the most energy-intensive fuels, since its specific calorific value is almost 3 times higher than that of petroleum motor fuels. The quality of hydrogen and its combustion products is also their high ecological purity. The disadvantages of hydrogen are its lowest density and increased fire and explosion hazard. In this regard, the storage of hydrogen is an urgent problem.

One of the main problems of hydrogen energy is the high cost of transporting and storing hydrogen. The problem is related to the very low density of hydrogen in the gaseous state.

There are three main ways to solve the problem of hydrogen storage:

- balloon method (in pressure cylinders);
- cryogenic method (in liquid state);

- metal hydride method.

The first and second methods are not suitable for storing hydrogen. The disadvantage of the balloon method is a relatively low density. By increasing the pressure of the hydrogen in the cylinder, it increases the danger. With the disadvantages of the cryogenic method is due to its low critical temperature. And also, the large energy costs for liquefying hydrogen storage make the cryogenic method very expensive.

The safest method is the metal hydride method, since the main part of hydrogen is bound to the metal matrix by chemical bonding forces [8].

Returning to the problem of storing hydrogen in a hydrogen storage alloy, we note several requirements:

- 1) to have a large sorption capacity;
- 2) to absorb easily and release hydrogen at low temperatures and at hydrogen pressures;
- 3) to allocate maximum absorption of hydrogen during desorption;
- 4) to have high thermal conductivity.

In the article [4], studies are mainly related to alloys based on TiFe, TiMn, TiV. they are aimed at improving the reversibility of the processes of absorption of hydrogen release, as well as improving the thermodynamic characteristics of alloys and increasing their hydrogen capacity.

Metal hydrides and, in particular, room temperature hydrides can provide an alternative solution for battery technologies.

In particular, TiFe-based metal hydrides are excellent candidates for energy storage during distribution in stationary applications due to their low cost, the abundance of their composite elements and a reasonable hydrogen storage capacity of 1.9 wt.%. Due to the formation of a titanium oxide layer, activation of the material is problematic, which makes it impossible to reproduce the ab (de) sorption of the maximum amount of hydrogen in the compound without high temperature and high pressure of hydrogen.

Hydrogen stored by physical methods consists of H₂ molecules that interact weakly with the storage medium. This method is implemented: compressed hydrogen gas is stored in gas cylinders, stationary massive storage systems, including underground reservoirs; in pipelines, glass microspheres.

In chemical methods, hydrogen storage is provided by physical or chemical processes of its interaction with certain materials. Chemical methods are based on the strong interaction of molecular or atomic hydrogen with the material of the storage medium. This group mainly includes the following methods:

- adsorption (zeolites and related compounds; activated carbon; hydrocarbon nanomaterials);
- absorption (metal hydrides);
- chemical interaction (alanates; fullerenes and organic hydrides; ammonia; sponge iron; water-reacting alloys based on aluminum and silicon).

The problem of obtaining high-purity hydrogen, including from hydrogen-poor gas mixtures, can be solved by creating absorption units in which the mass of a dispersed powder or compact material based on it, containing an organic or metallic binder, consistently operates in the sorption–desorption mode. In this case, the gas mixture may contain very little hydrogen – up to 10-15 vol. % [6, 7, 8].

The industrial implementation of the absorption method is as follows: in a container with a titanium-hydrogen absorber, equipped with a system of heat exchangers, hydrogen is supplied under pressure determined by the design of the electrolyzer. To maintain a high rate of hydrogen absorption, the container is cooled by running water, which becomes a useful heat carrier and can be used for various technological purposes. After saturation of the titanium contained in the container with hydrogen, such an energy receiver retains the accumulated chemical energy indefinitely. For hydrogen evolution for the purpose of its use as an additional energy carrier at energy expenditures exceeding its production, hot water or water vapor is supplied to the heat exchanger system at 50 - 150°C; To heat the latter, a part of the heat released during the oxidation of hydrogen can be used. It should be noted that during the oxidation of 1 kg of hydrogen, for the

desorption of which it is necessary to spend 500 kcal, 34000 kcal is released as heat, i.e. almost seven times more.

In this article [5], researchers presented the results of hydrogen sorption and desorption processes in a spherical titanium powder with an average particle size of 19.4 microns. Saturation was carried out from the gas atmosphere at high temperatures and pressure. The following conclusions were drawn:

- The oxide layer on the surface of the powder particles dissolves in 150 seconds during hydrogen saturation at 400 °C and even faster at higher temperatures and pressures and does not interrupt the processes of hydrogen sorption.

- The increase in the speed of hydrogen with an increase in temperature and pressure is almost linear.

- A gradual decrease in the α -phase and an increase in the δ -hydride phase occurs in the range of hydrogen concentrations of 0.69 ÷ 2.04% wt. The subsequent increase in the concentration of hydrogen leads to the formation of ϵ -hydride, and the speed of hydrogen quickly slows down and deviates from the linear law.

- The concentration of the ϵ -hydride phase increases from 37 to 100% with an increase in hydrogen from 3.51 to 4.01% by weight.

- There is no significant damage to the material after saturation to 100% hydrides. However, the formation of an increased dislocation density is observed after thermal desorption of hydrogen

- Two stages of hydrogen desorption from Ti hydride powder were detected there: the decay of the hydride phase; and the α - β phase transition, which is probably the cause of the increased dislocation density.

One of the most important tasks of hydrogen energy is to create an economically and technically sound battery for storing hydrogen. Physical methods are also being developed for storing hydrogen in the form of a cryogenic liquid, as well as chemical and physicochemical methods in the form of absorption, adsorption, and chemical reactions. It forms metal hydrides with hydrogen.

The hydrogen storage system contains 5 wt.% hydrogen and release it at a temperature no higher than 373K. One of the decisive criteria for choosing a system of accumulation is the use of it effectively in the economy.

The technical result of using the invention is the elimination of explosive and emergency situations. When increasing the volume density of hydrogen in the accumulation and improving its operational and technical characteristics. Also, when minimizing the time of transition modes, the release of hydrogen up to 0.1 s. Physical methods in which hydrogen accumulation under high pressure in beams. You can also select multiple battery cartridges.

1. Cartridge for storing compressed hydrogen gas.
2. A container for hydrogen and its isotopes and a cartridge for its equipment.
3. Cartridge for storage and transportation of hydrogen.

Monitoring the pressure of desorbed hydrogen by programming the electrothermal action on the absorbing elements of cartridges provides an opportunity to minimize the pressure level in the storage unit when delivering hydrogen to the consumer.

The storage of hydrogen contributes to the achievement of high values of the specific density of hydrogen in the battery. This is the bound state of a water-saturated film coating applied to a metal foil tape.

The design of the battery allows rapid refueling (with spare cartridges) and refueling (both in the form of replacing cartridges, and saturation of the storage unit with hydrogen under pressure). The economic efficiency of manufacturing active elements of cartridges allows their one-time use with subsequent disposal.

Conclusion

At temperatures above 800 C°, hydrogen can be completely removed from titanium. The hydrogen content in the alloy may increase. The process of hydrogenation is possible during the operation of titanium products.

Titanium and its alloys are suitable as a material for the storage of hydrogen. Hydrogen energy is one of the main problems of hydrogen accumulation or hydrogen storage. The solution to the problem of hydrogen accumulation or hydrogen storage is the metal hydride method. This method is the safest since most of the hydrogen is bonded to the metal matrix by chemical bonding.

Also, metal hydride materials as a coating can be used as the solution to this problem.

Bibliography

1. Galaktionova N.A. Hydrogen in metals. M.: Metallurgizdat, – 1985.–P.157.
2. McQuillan A.D // Proc. Roy. Soc. 1950. 204 A(1078). P.302. A.D McQuillan // J. Inst. Metals. 1950/1951. №78. P. 249-257.
3. V.P. Mordovin, S.V. Kutsev // Obtaining a hydrogen-accumulating TiFe alloy and its use in a hydride refrigeration unit / Journal of Mechanical Engineering and Engineering Education –2010 .– P.31–39
4. V.N.Kudiyarov,M.S.Syrтанov,Yu.S.Bordulev,M.N.Babikhina,A.M.Lider,V. E.GubinT.L.Murashkina// The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing/ International Journal of Hydrogen Energy – 2017.– Vol 42. – № 22. Pag. 15283 – 15289
5. Lee S.M., Lee Y.L. Structural relaxation and hydrogen solubility in an amorphous Pd80Si20 alloy // Journal of Applied Physics. – 1988. – T. 63. – №. 9. – C. 4758-4760.
6. Furuya Y., Takasaki A., Mizuno K., Yoshiie T. Hydrogen desorption from pure titanium with different concentration levels of hydrogen // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – T. 446. – C. 447-450.
7. Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C. E., Boellinghaus T. Hydrogen trapping in β -21S titanium alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – T. 421. – №. 1. – C. 200-207.
8. Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., Abramov E. Thermal desorption spectroscopy (TDS) – Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – T. 445. – C. 625-631.