

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

---

Институт физико-технический  
Направление подготовки 03.03.02 Физика  
Кафедра общей физики

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Тема работы
<b>Синтез интерметаллических материалов-накопителей водорода на основе Ti-Cr</b>

УДК 669.295.5:669.788.081.2

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0Б31	Чан Ван Туан		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Мурашкина Т.Л.			

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Меньшикова Е.В.	к. ф. н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Ю.М.	д. т. н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

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

## Планируемые результаты обучения по ПОО

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<b><i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i></b>		
P1	Способен самостоятельно приобретать новые знания, использовать современные образовательные и информационные технологии, совершенствовать и развивать свой профессиональный уровень, поддерживать здоровый образ жизни	Требования ФГОС (ОК-1, ОК-2, ОК-7, ОК-8, ОК-11, ОК-19) , Критерий 5 АИОР
P2	Способен к поиску, обработке и интерпретации с использованием современных информационных технологий данных, необходимых для формирования суждений по соответствующим социальным, научным и этическим проблемам как в коллективе, так и индивидуально (на родном и иностранном языке)	Требования ФГОС (ОК-3, ОК-4, ОК-8, ОК-14, ОК-15, ПК-10, ПК-12, ПК-13.), Критерий 5 АИОР
P3	Способен критически переосмысливать свой накопленный социальный и профессиональный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, следовать этическим и правовым нормам и нести ответственность за последствия своей инженерной деятельности	Требования ФГОС (ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-9, ОК-10, ПК-5, ПК-18), Критерий 5 АИОР
<b><i>Профессиональные компетенции</i></b>		
P4	Способен к овладению и применению базовых знаний в области естественных наук и математики для решения профессиональных задач, к усвоению основных педагогических моделей, форм и приемов педагогического воздействия на личность; закономерностей педагогического	Требования ФГОС (ОК-1, ОК-9, ОК-10, ОК-11, ПК-1, ПК-2, ПК-10), Критерий 5 АИОР
P5	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, экспериментальные методы исследования конденсированного состояния вещества, методы анализа поверхности твердых тел и тонких пленок	Требования ФГОС (ОК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-14) , Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 2.2,2.6)
P6	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, современную электронику в электрофизических и плазменных	Требования ФГОС (ОК-10, ОК-11, ПК-1, ПК-2), Критерий

	установках, а также учесть взаимодействие излучения и плазмы с веществом, современные достижения водородной энергетики и плазменных технологий	5 АИОР
Р7	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, базовые естественнонаучные и математические знания при получении и исследовании наноматериалов	Требования ФГОС (ОК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-14) , Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 2.2, 2.6)
Р8	Способен понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, к применению на практике полученных знаний при обработке, анализе и синтезе полученных физических данных в соответствии с профилем профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ОК-12, ОК-16, ОК-21. ПК-1, ПК-2, , ПК-5, ПК-6, ПК-7), Критерий 5 АИОР
Р9	Способен понимать и использовать на практике теоретические основы планирования и организации физических исследований, представлять результаты и применять на практике методы управления в сфере природопользования	Требования ФГОС (ОК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9, ПК-14), Критерий 5 АИОР
Р10	Способен формировать суждения о значении и последствиях своей профессиональной деятельности с учетом социальных, правовых, этических и природоохранных аспектов, при необходимости применить ресурсо- и энергосберегающие технологии	Требования ФГОС (ОК-10, ОК-11, ПК-1, ПК-2, ПК-7, ПК-9)

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

---

Институт физико-технический  
Направление подготовки (специальность) – 03.03.02 Физика  
Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ:  
Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_  
(Подпись)      (Дата)      (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

бакалаврской работы

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБ31	Чан Ван Гуан

Тема работы:

Синтез интерметаллических материалов-накопителей водорода на основе Ti-Cr

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.).*

Исходные материалы – порошки титана и хрома чистоты 99%, условия синтеза стехиометрического состава интерметаллического соединения  $TiCr_2$ , установка плавление в плазме аномального тлеющего разряда «КВО», установка электронно-лучевой плавки ЭЛУ-5, автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller LPB.

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Аналитический обзор литературы по проблеме хранения водорода, сплавам-накопителям водорода, методам получения интерметаллических соединений.</p> <p>Подготовка материалов для синтеза интерметаллического соединения <math>TiCr_2</math>.</p> <p>Получение <math>TiCr_2</math> методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки</p> <p>Исследование структурно-фазовых состояний и морфологических особенностей полученного сплава <math>TiCr_2</math>.</p> <p>Социальная ответственность.</p> <p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.</p>
--	---

<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p>	
<p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Федорчук Ю.М.</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Меньшикова Е.В.</p>

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

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
<p>Ассистент ОФ ФТИ</p>	<p>Мурашкина Т.Л.</p>			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
<p>0Б31</p>	<p>Чан Ван Туан</p>		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБ31	Чан Ван Туан

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	03.03.02. Физика

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Целью данной работы является синтез интерметаллического соединения  $TiCr_2$  методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки
2. Описание рабочего места на предмет возникновения:
  - вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия и освещенность на рабочем месте, шум, электромагнитные поля);
  - опасных проявлений факторов производственной среды (утечка газа, взрыв, возгорание);
  - негативные воздействия на окружающую среду (отходы: использованная наждачная бумага, перчатки и т.д.);
  - чрезвычайных ситуаций (экологического и техногенного характера)

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

1. Анализ вредных факторов производственной среды представлен в следующей последовательности:
  - а) приводятся данные по оптимальным и допустимым значениям микроклимата и звукового давления;
  - б) рассчитывается освещенность на рабочем месте;
  - в) приводятся данные по допустимым значениям электромагнитных полей на рабочем месте и средства защиты.
2. Анализ опасных факторов производственной среды представлен в следующей последовательности:
  - а) приводится классификация помещения по электробезопасности, допустимые безопасные для человека значения напряжения, тока;
  - б) приводится классификация пожароопасности помещений, указывается класс пожароопасности;
  - в) представлен план эвакуации из лаборатории.
3. Охрана окружающей среды:  
организация безотходного производства (приводится перечень отходов при эксплуатации установки, перечисляются методы улавливания, переработки, хранения и утилизации, образовавшихся на вашем производстве промышленных отходов).
4. Защита в чрезвычайных ситуациях:
  - а) приводятся возможные чрезвычайные ситуации (природная – сильные морозы, техногенная – предполагаемая диверсия);
  - б) разрабатываются меры по предупреждению чрезвычайных ситуаций;
  - в) разрабатываются действия в результате возникшей чрезвычайной ситуации и меры по ликвидации ее последствий.
5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:  
специальные правовые нормы трудового законодательства (приводится перечень ГОСТов, СНиПов и др. законодательных документов)

### Перечень графического материала:

1. план размещения светильников на потолке рабочего помещения;
2. пути эвакуации.

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

### Задание выдал консультант:

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

### Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБ31	Чан Ван Туан		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБ31	Чан Ван Туан

<b>Институт</b>	Физико-технический	<b>Кафедра</b>	Общая физика
<b>Уровень образования</b>	Бакалавр	<b>Направление/специальность</b>	03.03.02 Физика

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость сырья Размер заработной платы Амортизационные расходы Расходы на электроэнергию
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Нормы амортизации – 20%, районный коэффициент – 1,3; коэффициент дополнительной зарплаты – 12%
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления во внебюджетные фонды – 27 %

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

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

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

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

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

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент	Меньшикова Е.В.	к. ф. н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБ31	Чан Ван Туан		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 86 с., 21 рис., 20 табл., 82 источника.

Ключевые слова: интерметаллическое соединение, сплав-накопитель водорода, сорбционная емкость, плавление в плазме аномального тлеющего разряда, электронно-лучевая плавка.

Объектом исследования является интерметаллическое соединение  $TiCr_2$ .

Цель работы – синтез интерметаллического соединения  $TiCr_2$  методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки.

В процессе исследования проводился аналитический обзор литератур, подготовка смеси порошков, плавления в плазме аномального тлеющего разряда, электронно-лучевая плавка, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, рентгеноструктурно-фазовый анализ, измельчение сплавов.

В результате исследования получены сплавы стехиометрического состава  $TiCr_2$  со структурным типом C36 при плавлении в плазме аномального тлеющего разряда и C14 при электронно-лучевой плавке, без загрязнения примесями.

Область применения: полученные сплавы могут быть использоваться в качестве материалов-накопителей водорода.

В будущем планируется исследование структурно-фазовых состояний сплавов при циклических процессах сорбции-десорбции водорода с целью повышения циклической стабильности и эффективной емкости.

## Оглавление

Введение.....	11
Глава 1. Теоретическая часть.....	14
1.1 Методы хранения и транспортировки водорода .....	14
1.2 Сплавы-накопители водорода.....	16
1.2.1 Взаимодействие металлических материалов-накопителей с водородом .....	16
1.2.2 Классификация сплавов-накопителей водорода .....	19
1.2.3 Интерметаллическое соединение $TiCr_2$ .....	24
1.3 Методы получения интерметаллических соединений.....	27
Глава 2. Материалы и методы исследования .....	31
2.1 Материалы .....	31
2.2 Плавление в плазме аномального тлеющего разряда .....	31
2.3 Электронно-лучевая плавка.....	32
2.4 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ .....	33
2.5 Рентгеноструктурный и фазовый анализ.....	34
2.6 Измельчение полученного сплава гидрированием.....	35
Глава 3. Результаты и обсуждения.....	37
Глава 4. Социальная ответственность.....	45
4.1 Анализ вредных факторов производственной среды.....	45
4.1.1 Микроклимат.....	45
4.1.2 Производственный шум .....	46
4.1.3 Недостаточное освещение рабочего места .....	47
4.1.4 Электромагнитные поля.....	50
4.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды.....	52
4.2.1 Электробезопасность.....	52
4.2.2 Пожарная и взрывная безопасность.....	54
4.3 Охрана окружающей среды .....	57
4.4 Защита в ЧС .....	57

4.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	59
Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение .....	61
5.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....	61
5.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	62
5.3 Диаграмма Исикавы.....	63
5.4 SWOT-анализ.....	64
5.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	65
5.6 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования .....	66
5.7 Инициация проекта .....	67
5.8 План проекта.....	69
5.9 Бюджет исследования.....	69
5.10 Реестр рисков проекта .....	73
5.11 Оценка сравнительной эффективности исследования.....	74
Заключение .....	77
Список литературы .....	79

## Введение

Современная энергетика основывается, главным образом, на использовании невозобновляемых природных ресурсов (угля, нефти, природного газа и др.). Сокращение запасов этих ресурсов из-за постоянного роста мирового потребления энергии, загрязнение окружающей среды продуктами их сгорания заставляют человечество активно искать новые альтернативные экологические источники энергии. В этом отношении большой интерес представляет водородная энергетика [1-3].

Использование водорода как универсального топлива обусловлено следующими обстоятельствами [1-3]:

1. Водород имеет высокую удельную теплоту сгорания – примерно 140 МДж/кг, что в несколько раз выше, чем у любого углеводородного топлива.

2. К основным источникам для получения водорода, помимо углеводородных соединений, относится и вода, запасы которой практически неисчерпаемы.

3. При сжигании водорода в чистом кислороде образуется только вода, что говорит об экологической безопасности использования водорода как топлива.

Одной из наиболее актуальных проблем при применении водорода в качестве топлива является его хранения и транспортировка. Это связано с его низкой плотностью ( $0,09 \text{ кг/м}^3$ ), взрывоопасностью (образование взрывоопасной смеси – гремучего газа при смеси с воздухом или с кислородом) и способностью проникать практически через любые материалы (из-за малого размера атома) [1,4-7].

Традиционными методами хранения водорода является его хранение в виде сжатого газа или криогенной жидкости. Основными недостатками хранения газообразного водорода в баллонах под высоким давлением являются низкая объемная плотность и взрывоопасность. Плотность водорода

увеличивается при его криогенном хранении в жидком состоянии, но данный метод требует очень высоких затрат энергии на сжижение водорода [4-7].

Отмеченных недостатков может быть лишен так называемый металлгидридный метод, т.е. хранение водорода в связанном состоянии в виде гидридов металлов, интерметаллических соединений (ИМС) или сплавов на их основе. Общее название таких материалов – сплав-накопитель водорода (СНВ). Данный метод обладает высокой компактностью и безопасностью, а при десорбции выделяется чистый водород [6-10].

Перспективными материалами-накопителями водорода являются ИМС типа  $AB_2$  со структурой фаз Лавеса. Среди них большое внимание привлекают к себе интерметаллическое соединение  $TiCr_2$  и сплавы на его основе. Это обусловлено тем, что данные материалы имеют невысокую стоимость, высокую сорбционную емкость, способность обратимо взаимодействовать с водородом в необходимом диапазоне температур и давлений, и хорошую кинетику взаимодействия с водородом [9-11].

Важным этапом при исследовании СНВ является их получение, поскольку качество сплава оказывает большое влияние на его свойства. Самым распространенным методом получения СНВ – дуговая плавка [12-18]. На практике также часто используют индукционную плавку [19-22], механосинтез [23-26]. Однако эти методы имеют некоторые недостатки, в частности, полученный сплав часто содержит несколько фаз одновременно и загрязняется посторонними примесями. Одновременное содержание различных фаз приводит к затруднению качественного анализа влияния отдельной фазы на свойства сплава при взаимодействии с водородом. Содержание примесей, в частности, кислорода и углерода, ухудшает сорбционные свойства сплава.

Бурное развитие ионной и электронной техники открывает новые возможности для получения интерметаллических сплавов. Нагрев исходных материалов до температуры плавления может осуществляться за счет передачи энергии от ионов или электронов. Таким образом, можно получить интерметаллические соединения альтернативными методами, в частности,

плавлением в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавкой. Благодаря высокому вакууму, оба метода обеспечивают эффективное рафинирование [27, 28], и тем самым улучшается качество полученного сплава.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является синтез интерметаллического соединения  $TiCr_2$  методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование структуры и морфологии исходных порошковых материалов.
2. Получение смеси порошков титана и хрома
3. Синтез ИМС  $TiCr_2$  методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда.
4. Синтез ИМС  $TiCr_2$  методом электронно-лучевой плавки.
5. Структурно-фазовый анализ полученных ИМС.
6. Измельчение полученных сплавов.

## Глава 1. Теоретическая часть

### 1.1 Методы хранения и транспортировки водорода

В различных сферах применения водорода выдвигаются различные требования к системам его хранения. Аэрокосмическая техника требует низкой общей массы системы хранения, соответственно, высокого массового содержания хранимого водорода. Для малого транспорта пригоднее использовать системы хранения водорода с небольшим объемом контейнера, т.е. с высокой объемной плотностью водорода. Для стационарного хранения (водородных заправочных станций) эти требования менее важны [7].

К настоящему времени методы хранения водорода можно разделить на физические, адсорбционные и химические. Физические методы заключаются в хранении водорода в виде криогенной жидкости или сжатого газа. Адсорбированные методы основываются на использовании адсорбентов, таких как цеолиты, углеродные материалы. К химическим относятся методы, когда водород компактно «упакован» в материале хранения. Следует отметить, что традиционными методами хранения и транспортировки водорода являются физические методы. Остальные относятся к перспективным методам, и все еще находятся на стадии технологических разработок или мелкомасштабного промышленного производства.

Все существующие методы хранения водорода имеют собственные достоинства и недостатки. При их сравнении часто используют следующие характеристики [5-8]: объемная плотность хранения водорода ( $\text{кг/м}^3$ ), массовая плотность водорода (масс.%), условия поглощения-выделения водорода аккумулятором (температуру, давление), чувствительность к окружающей среде, циклическую устойчивость (максимальное количество циклов перезарядки, при которых сохраняются приемлемые параметры аккумулятора) и стоимость метода хранения.

В таблице 1.1 приведено сравнение существующих методов хранения водорода.

Таблица 1.1 – Методы хранения водорода [5-8]

Метод	Преимущества	Недостатки
Хранение водорода в виде сжатого газа под высоким давлением (Т~300 К, Р ~ 15÷70 МПа)	Относительно простая технологии, отсутствие энергозатрат на выдачу газа, относительно невысокая стоимость	Низкая объемная плотность (10 кг/м <sup>3</sup> при 15 МПа), проблема взрывоопасности, утечка газа, водородная коррозия материалов
Хранение жидкого водорода в криогенных системах (Т~20 К, Р ≤ 1,3 МПа)	Доступная технология, высокая объемная (до 70 кг/м <sup>3</sup> ) и массовая плотность (>20 масс. %)	Высокие энергозатраты на сжижение водорода, значительные потери водорода из-за его испарения
Хранение водорода в цеолитах, металлоорганических каркасах	Низкая стоимость, возможность многократного использования	Низкая сорбционная емкость при комнатной температуре (0,3÷1 масс. %, 2 МПа), увеличение емкости только при пониженных температурах (1,8÷4,5 масс.%)
Хранение водорода в углеродных наноматериалах	Высокая сорбционная емкость (8÷13 масс.% при Т~70 К, Р~5 МПа), безопасность	Производство углеродных наноматериалов недостаточно обработано, низкая температура сорбции водорода, отсутствие достоверных результатов
Хранение водорода в химически связанном состоянии (в виде аммиака, метанола и др.)	Высокая объемная и массовая плотность (17,7 масс.% для аммиака)	Высокая температура выделения водорода (500 ÷ 900 °С), трудность многократного использования
Хранение водорода в гидридах металлов, интерметаллических соединений	Высокая объемная плотность (90÷100 кг/м <sup>3</sup> ), широкий рабочий диапазон давлений и температур, безопасность	Относительно низкая массовая плотность, высокая стоимость некоторых металлов

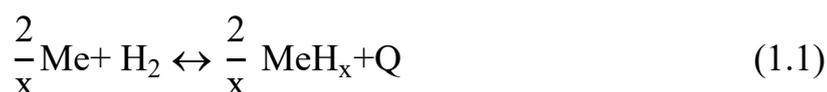
Согласно обновленному в 2015 году плану, разработанному Департаментом энергетики США (DOE) [29], к 2020 году целевые показатели системы хранения водорода в автомобилях следующие: емкость – 5,5 масс. %, плотность хранимой водорода – 40 кг/м<sup>3</sup>, максимальное давление подачи водорода – 1,2 МПа, рабочий интервал температуры – (-40, 80) °С.

Таким образом, несмотря на относительно низкую массовую плотность, благодаря высокой компактности и безопасности, а также широкому рабочему диапазону давлений и температур, металлогидридный метод способен стать серьезным конкурентом с традиционными методами, особенно для применения к мобильным системам хранения и транспортировки водорода.

## 1.2 Сплавы-накопители водорода

### 1.2.1 Взаимодействие металлических материалов-накопителей с водородом

Общий вид реакции образования и разложения гидридов можно записать следующим образом [7]:



где Me – металл (элемент, сплав или интерметаллическое соединение), MeH<sub>x</sub> – его гидрид.

Прямая реакция идет с выделением теплоты, а обратная реакция – с поглощением. Управление направлением и скоростью реакции можно осуществлять путем изменения температуры и давления. При повышении давления газообразного водорода и понижении температуры, равновесие реакции смещается в сторону образования гидрида. Наоборот, при понижении давления и повышении температуры равновесие реакции смещается в сторону разложения гидрида.

Процесс абсорбции водорода по реакции (1.1) протекает при участии следующих стадий [7-9]:

- транспорта молекул водорода к поверхности материала (массопереноса водорода в газовой среде),
- физической адсорбции молекул водорода на поверхности металла,
- диссоциации адсорбированных молекул  $H_2$  на атомы активных центров металла,
- диффузии атомов водорода в объеме материала с образованием в нем твердого раствора внедрения ( $\alpha$ -фаза),
- упорядочения твердого раствора внедрения после его перенасыщения водородом с образованием гидрида ( $\beta$ -фаза).

На рисунке 1.1а приведены типичные изотермы «давление-состав» абсорбции водорода, которые имеют три характерных участка. Начальный крутой подъем соответствует образованию  $\alpha$ -фазы. В  $\alpha$ -фазе концентрация водорода не велика и кристаллическая решетка сохраняется. Образование  $\alpha$ -фазы приводит к небольшому (до 5 %) увеличению объема исходной структуры. В этой области имеет место закон Генри-Сивертса:

$$C=k(T)\sqrt{P} \quad (1.2)$$

где  $C$  – концентрация водорода,  $P$  – давление газообразного водорода,  $k$  – коэффициент, зависящий от температуры  $T$ .

После того, как достигается некоторый верхний предел концентрации водорода  $a$  в насыщенном твердом растворе, дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием  $\beta$ -фазы с концентрацией водорода  $b > a$ , исходя из этого реакция (1.1) приобретает вид:



Согласно правилу фаз Гиббса процесс (1.3) является равновесным при постоянном давлении десорбции водорода ( $P_d$ ), что объясняет появление плато на изотерме «давление – концентрация». Давление плато является важным параметром для оценки перспективы того или иного материала. Целесообразно,

чтобы материал имел протяженное плато с давлением, близким к атмосферному. Температурная зависимость давления плато описывается известным соотношением Вант-Гоффа:

$$\ln P_{\text{д}} = -\frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.4)$$

где  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$  – изменения энтропии и энтальпии образования гидрида, пересчитанные на 1 моль газообразного водорода.

Как видно из формулы (1.4), зависимость  $\ln P_{\text{д}}(1/T)$  представляет собой прямую с наклоном, пропорциональным  $\Delta H^0$ , отсекающую на оси давления (при  $1/T = 0$ ) отрезок, пропорциональный значению  $\Delta S^0$  (рис. 1.1б).

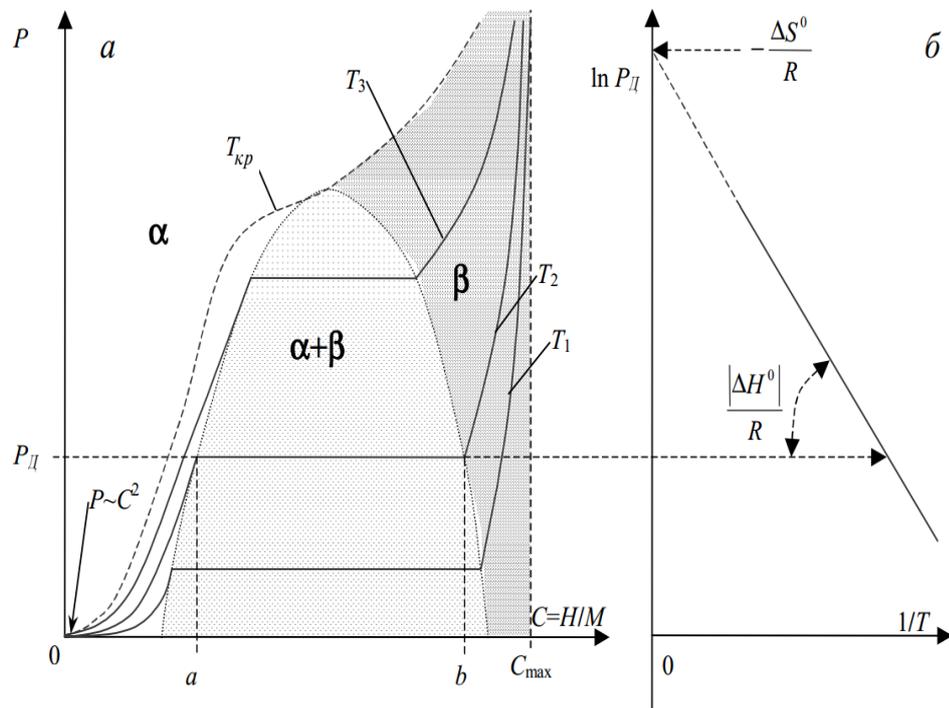


Рисунок 1.1 – PCT-диаграмма системы «металл-водород» [7]:

а – изотермы «давление-концентрация» при температурах  $T_1 < T_2 < T_3 < T_{кр}$ ;

б – температурная зависимость давления десорбции

После полного перехода твердого раствора в гидрид дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием твердого раствора в  $\beta$ -фазе. Данный участок характеризуется увеличением равновесной концентрации водорода с ростом давления. При этом концентрация водорода приближается к верхнему пределу  $C_{\text{max}}$ .

Концентрационные пределы (а, б) существования двухфазной ( $\alpha+\beta$ ) области плато давления зависят от температуры. При увеличении температуры они сближаются и стягиваются в одну точку, когда температура достигает некоторого критического значения  $T_{кр}$ . При этом плато вырождается в точку перегиба изотермы, и выше критической температуры водород в металле существует только в виде  $\alpha$ -фазы.

Под сорбционной емкостью СНВ часто понимается максимальное количество водорода, которое материал может поглотить в конкретных условиях. В литературе сорбционная емкость СНВ может измеряться в масс.%, или в Н/М, т.е. количества водорода на формульную единицу. Для практического применения, не менее важной является эффективная емкость, которая представляет собой разницу между сорбированным и десорбированным количеством водорода [9].

Свойства СНВ улучшаются при дополнительной специальной обработке, которая носит названия активация [9]. Во многих случаях, без предварительной активирующей обработки материал не может поглощать водород. Проблема заключается в том, что на поверхности СНВ часто образуются оксиды и другие соединения, которые препятствуют сорбции водорода. Активирующая обработка часто состоит в нагреве при достаточно высокой температуре за определенное время или в высоком вакууме, или в чистом водороде. Причем, процедура может повторяться несколько раз.

### **1.2.2 Классификация сплавов-накопителей водорода**

К СНВ предъявляются следующим требованиям [7-11]:

- а) Обладать большой сорбционной емкостью;
- б) Легко обратимо взаимодействовать с водородом при комнатной температуре или относительно невысоких температурах при давлениях, близких к атмосферному;

- в) Выделять максимум поглощенного водорода при десорбции;
- г) Плато давлений должно быть как можно более протяженным;
- д) Легко активироваться;
- е) Обладать низкой чувствительностью к газовым примесям ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и др.), которые часто присутствуют в водороде;
- ж) Иметь высокую циклическую стабильность, т.е. способность сохранять рабочие характеристики при многократном циклировании процессов сорбции-десорбции водорода.
- и) Иметь невысокую стоимость.

Применение чистых металлов в качестве материалов-накопителей водорода непригодно по различным причинам. К примеру, магний, титан и ванадий, могут образовать с водородом гидриды  $MgH_2$  (7,6 масс.%),  $TiH_2$  (4 масс. %) и  $VH_2$  (3,8 масс. %), соответственно. Гидридные фазы  $MgH_2$  и  $TiH_2$  являются стабильными, для диссоциации которых требует очень высокая температура, что непригодно для практического применения. Ванадий может поглощать и выделять водород при низких температурах, но стоимость материала слишком высока. Поэтому ванадий часто используется для частичного замещения основных компонентов сплавов [9, 10].

Улучшение многих свойств наблюдается у ряда ИМС и сплавов на их основе, которые, как правило, состоят из металлов, образующих стабильные гидриды ( $Mg$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ , редкоземельные элементы и др.), и металлов, используемых в качестве катализатора химических реакций ( $Cr$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$  и др.). Разработанные на сегодняшний день СНВ принято делить на следующие группы [5-10]:

- а) сплавы на основе магния;
- б) сплавы на основе редкоземельных металлов (РЗМ);
- г) сплавы на основе циркония;
- б) сплавы на основе титана;
- д) сплавы на основе других металлов и сплавов.

Кроме того, СНВ также классифицируются по типу интерметаллидов, на которых они основаны. По этому признаку, имеются СНВ типов  $AB_5$ ,  $AB$ ,  $AB_2$ ,  $AB_3$  и др. В таблице 1.2 приведены эксплуатационные характеристики некоторых материалов и соответствующая сорбционная емкость для хранения водорода.

Таблица 1.2 – Гидридообразующие материалы для хранения водорода [11].

Материал	Рабочий интервал		Содержание водорода, масс.%
	T, °C	P, атм.	
Mg	300-400	1-10	7.6
V	0-200	1-200	3.8
Ti	500-600	1-10	4.0
$AB_5$ : A – La, Mn, Y, Ca. B – Ni, Al, Co, Sn.	0-200	0.1-150	1.2-1.5
$AB_2$ : A – Ti, Zr. B – Cr, Mn, Fe, V	-70-150	0.1-250	1.5-3.6
$AB$ : A – Ti, Zr. B – Fe, Ni.	0-150	1-100	1.7-2.0
$A_2B$ : A – Mg. B – Ni, Cu.	200-300	1-100	2.5-3.7
Mg – Ni – PЗМ	250-400	1-10	4-7
V – Cr – Mn	0-200	1-150	1.8-3.7
Ti – Al – Ni	200-600	1-10	3-5

Как уже говорилось, магний может поглощать большое количество водорода, образуя гидридную фазу  $MgH_2$ , соответствующую емкости 7,6 масс.%. Данный гидрид является стабильным и имеет высокую температуру диссоциации (300 °C при атмосферном давлении). К недостаткам магния также следует отметить медленную кинетику взаимодействия с водородом, низкую циклическую стабильность и высокую чувствительность к кислороду [30-32].

Несмотря на перечисленные недостатки, благодаря высокой сорбционной емкости магний сохраняет интерес как перспективный материал-накопитель водорода. В настоящее время активно проводятся исследования, направленные на улучшение свойств магния при взаимодействии с водородом. Большинство этих работ заключается в добавке к магнию различных элементов и получении нанокристаллических структур [33-36]. Результаты этих работ показывают улучшение кинетики сорбции-десорбции водорода, однако, температура, при которой происходит обратимое взаимодействие, остается высокой. Авторам работ [37] удалось снизить температуру реакции до 250 °С, добавляя к магнию ZrCrCo. Однако, сорбционная емкость при этом снизилась до 3,5 масс %, а кинетика реакции не лучше, по сравнению с чистым магнием.

СНВ на основе РЗМ базируются на интерметаллидах типа  $AB_5$  (А – РЗМ; В – Fe, Co, Ni и др.). Наиболее число работ посвящено изучению СНВ на основе интерметаллида  $LaNi_5$ . Материалы данной группы обычно образуют гидриды с равновесным давлением диссоциации, близким к атмосферному и при температурах до 100 °С. Другим привлекательным свойствам сплавов этого типа являются малый гистерезис, малая чувствительность к загрязнению водорода газовыми примесями и легкая активация. Несмотря на перечисленные преимущества, максимальная сорбционная емкость таких сплавов не превышает 1,5 масс.%. К недостаткам СНВ данного типа также следует отнести их высокую стоимость в связи с использованием дорогостоящего лантана. Для снижения стоимости, лантан заменяют мишметаллом (Mm), в котором содержится 25-35 % La, 40-50% Ce, 4-15 % Pr, 4-15 % Nd, 1-7 % Sm + Gd и некоторых примесей (Fe, Si, Mg, Al). В настоящее время продолжают интенсивные исследования, направленные на повышение сорбционной емкости этих материалов [24,38-40].

Известно, что ИМС на основе циркония имеет большое потенциальное применение для хранения водорода. Данные материалы хорошо обратимо поглощают и выделяют водород, легко активируются и имеют быструю кинетику. Множество работ посвящено изучению взаимодействия СНВ на

основе  $ZrV_2$  [41-45]. Согласно результатам, полученным авторами работ [45], сплав  $Zr_{0.8}Ti_{0.5}V_{1.7}$  при комнатной температуре способен поглощать водород до 2,83 масс.%, что в почти 2 раза больше по сравнению  $LaNi_5$ . Однако при этом образуют стабильные гидриды с очень низкими давлениями диссоциации, что затрудняет практическое использование. Помимо этого, использование ванадия как основного компонента не выгодно с экономической точки зрения. Низкое давление, необходимое для обратимой реакции с водородом также наблюдается у сплавов  $ZrCr_2$  и  $ZrMn_2$ . Эти сплавы образуют с водородом гидридные фазы  $ZrCr_2H_4$  и  $ZrMn_2H_{3.6}$ , но равновесное давление реакции составляет 1,2 и 0,7 кПа, соответственно [46]. Другим ИМС на основе циркония, которое привлекает к себе большое внимание исследователей, является  $ZrFe_2$  [19, 47, 48]. Сплавы на основе  $ZrFe_2$  взаимодействуют с водородом в более высоком диапазоне давлений, однако, уступает СНВ на основе  $ZrV_2$  по сорбционной емкости (до 1,8 масс. %).

Чистый титан дает слишком стабильный гидрид состава  $TiH_2$ , чтобы их можно было использовать как материал-накопитель водорода. Однако многие ИМС на основе титана обладают необходимыми свойствами для хранения водорода. Более того, для данных материалов характерна меньшая стоимость, так как они обычно содержат недорогие и недефицитные металлы, такие как Fe, Co, Cr и др., что также является их достоинством.

Большое внимание привлекают к себе сплавы на основе  $TiFe$  (типа АВ). Система  $TiFe-H_2$  впервые была изучена в работе [49]. Было показано, что при комнатной температуре данное ИМС способно поглощать водород до 1,83 масс. %, а равновесное давление составляет всего 3 атм. Таким образом, основным преимуществом  $TiFe$  является мягкое условие взаимодействия с водородом. Однако дальнейшие исследования выяснили, что  $TiFe$  имеет высокую чувствительность к примесям ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ), что приводит к ухудшению свойства сплава при многократном циклировании. Кроме того, данный сплав трудно активируется [50, 51]. Частичным замещением титана или железа другими элементами (V, Mn, Zr) и получением нанокристаллических

структур удалось улучшать сорбционные свойства сплава. Однако, сорбционная емкость СНВ на основе TiFe все еще не высока и не превышает 2 масс. % [52-56].

Довольно интересными для исследователей являются СНВ на основе TiMn<sub>2</sub>. Экспериментальные результаты показывают, что при комнатной температуре сорбционная емкость СНВ на основе TiMn<sub>2</sub> находится в интервале от 2,0 до 2,5 масс.%. Давление плато чистого соединения TiMn<sub>2</sub> высокое (около 10 атм.), и снижается при добавлении к нему различных элементов, таких, как Zr, V, Cr, Fe [57-60]. К достоинствам этих сплавов можно отнести легкую процедуру активации и хорошую кинетику.

### 1.2.3 Интерметаллическое соединение TiCr<sub>2</sub>

Перспективное использование TiCr<sub>2</sub> как материал-накопитель водорода обусловлено, прежде всего, тем, что данное соединение относится к фазам Лавеса, имеющим большое количество пустот, пригодных для размещения атомов водорода.

Как известно, подавляющее большинство фаз Лавеса описываются формулой AB<sub>2</sub> и образуются при соотношении атомных радиусов элементов r<sub>A</sub>/r<sub>B</sub> около 1,225. Фазы Лавеса кристаллизуются в трех структурных типах, обозначаемых C14 (прототип MgZn<sub>2</sub>), C15 (MgCu<sub>2</sub>) и C36 (MgNi<sub>2</sub>) (рис. 1.2).

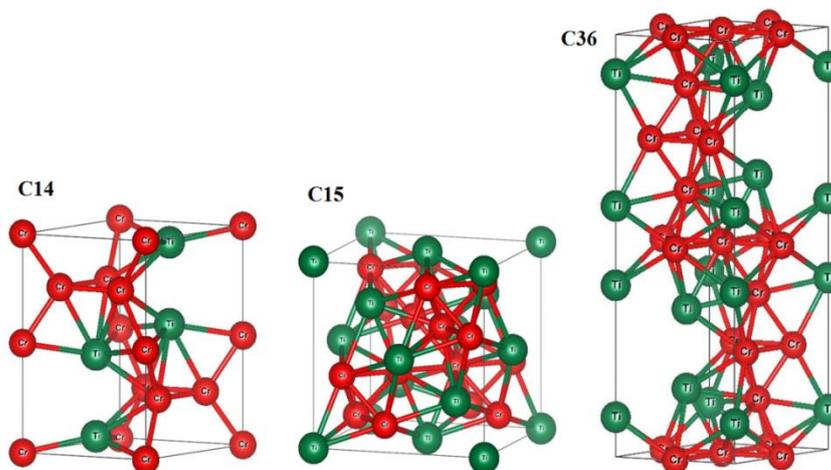


Рисунок 1.2 – Структурные типы фаз Лавеса на примере ИМС TiCr<sub>2</sub>

Все структурные типы С14, С15 и С36 являются плотноупакованным. Для них координационное число для атомов сорта А большего размера равно 16 (4А+12В) и 12 (6А+6В) для атомов сорта В меньшего размера. Структурные особенности фаз Лавеса приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Характеристики различных структур фаз Лавеса [62]

Фаза	Сингония	Группа	Число атомов в элементарной ячейке	Порядок укладки
С14	гексагональная	$R\bar{6}_3/mmc$	12	АВ
С15	Кубическая	$Fd\bar{3}m$	24	АВС
С36	гексагональная	$R\bar{6}_3/mmc$	24	АВАС

ИМС  $TiCr_2$  может существовать в трех модификациях С14, С15 или С36, что делает его интересным для исследования влияния структуры на различные свойства сплава при взаимодействии с водородом. На рисунке 1.3 приведена фазовая диаграмма системы Ti-Cr.

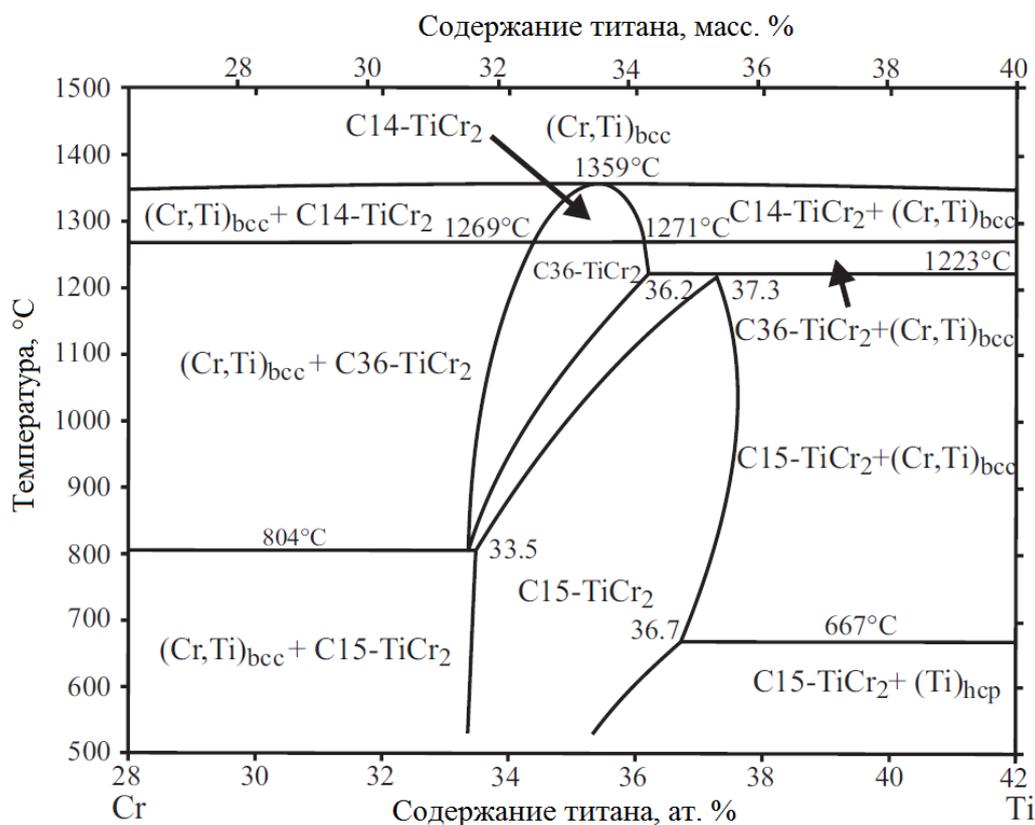


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма системы Ti-Cr [63]

Как видно из фазовой диаграммы, высокотемпературная модификация C14 образуется конгруэнтно из сплава ( $\beta$ -Ti, Cr) при температуре 1359 °С. Понижение температуры ниже 1271 °С приводит к переходу фазы C14 в среднетемпературную фазу C36. Низкотемпературная модификация C15 образуется по перитектоидной реакции из фазы C14 и сплава ( $\beta$ -Ti, Cr) при температуре 1223 °С.

Взаимодействие  $\text{TiCr}_2$  с водородом впервые исследовали авторы работ [64, 65]. В результате взаимодействия  $\text{TiCr}_{1,8}$  (C15) с водородом при температуре 195 К и давлении до 80 атм. образуются два гидрида состава  $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{2,6}$  и  $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{3,6}$ , равновесное давление десорбции водорода которых равны 2,25 и 50 атм., соответственно. При таких же условиях  $\text{TiCr}_{1,9}$  (C14) взаимодействует с водородом с образованием двух фаз  $\text{TiCr}_{1,9}\text{H}_{2,5}$  и  $\text{TiCr}_{1,9}\text{H}_{3,5}$ . Давления диссоциации этих гидридов равны 0,21 и 30 атм., соответственно. В работе [66] после выдержки  $\text{TiCr}_{1,8}$  (C15) в течение времени от одного дня до нескольких недель, при температуре 198 К под давлением 1350 атм., авторы получили смесь гидридов состава  $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{2,8}$  и  $\text{TiCr}_{1,8}\text{H}_{5,3}$ , массовое содержание водорода последнего составляет 3,6 масс. %.

Дальнейшие исследования были направлены на повышение температуры и понижение давления реакции. Согласно работе [67], при температуре 323 К и давлении 2,5 МПа  $\text{TiCr}_2$  мало поглощает водород (0,5 масс. %). Сорбционная емкость резко увеличивается путем легирования другими элементами, в частности, ванадием. Результаты работы [68] показывают, что сплав  $\text{TiCr}_{1,2}(\text{V-Fe})_{0,6}$  при температуре 273 К и давлении 5 МПа поглощает водород до 3,2 масс. %. Эффективная емкость составляет 2 масс. %, что даже больше максимальной сорбционной емкости СНВ на основе  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{TiFe}$ . В работе [69] авторы исследовали взаимодействие  $\text{TiCr}_{2-x}\text{V}_x$  ( $0,0 \leq x \leq 1,2$ ) с водородом при комнатной температуре. Результаты показали, что с увеличением концентрации ванадия сорбционная емкость повышается от 2,63 масс. % до 3,45 масс. %.

Таким образом СНВ на основе интерметаллида  $\text{TiCr}_2$  сочетают в себе отличительные свойства для хранения водорода. По сорбционной емкостью

данные материалы значительно выигрывают СНВ на основе  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{TiFe}$  и уступают только СНВ на основе магния, но могут обратимо взаимодействовать с водородом в пригодных условиях. Наряду с этим, СНВ они имеют хорошую кинетику и низкую стоимость. Следовательно, СНВ на основе интерметаллического соединения  $\text{TiCr}_2$  представляют большой интерес для широкого практического применения.

### **1.3 Методы получения интерметаллических соединений**

От метода получения сильно зависят свойства ИМС, в том числе, сорбционные характеристики при взаимодействии с водородом [67, 70]. Наиболее распространенными методами получения ИМС являются дуговая плавка и индукционная плавка. Для получения нанокристаллических структур часто используют механосинтез. Кроме того, применение ионной или электронной бомбардировки для плавления металлов представляет большой интерес. На этом основана суть таких методов, как плавление в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевая плавка.

**Вакуумно-дуговая плавка** получила широкое применение при синтезе интерметаллидов. Данный метод заключается в передаче тепла электрической дуги нагреваемому материалу. Благодаря высокой концентрации тепла в дуге металлы с большой скоростью нагреваются до высокой температуры и плавятся. Существует два вида дуговой плавки – с расходуемым электродом и с нерасходуемым электродом [71, 72].

В первом случае электрическая дуга горит между расходуемым электродом и расплавленными металлами. В качестве расходуемого электрода часто используют слиток или спеченную заготовку выплавляемых металлов. Химический состав электрода в основном соответствует составу получаемого сплава. Поглощая тепло, электрод расплавляется и образуется металлическая капля, стекающая в водоохлаждаемый медный кристаллизатор. Безусловно, качество полученного сплава в большой степени зависит от чистоты

расходуемого электрода. Данный вид плавки наиболее распространен в промышленности.

Во втором случае дуговой разряд возбуждается между электродами. Нерасходуемый электрод часто изготавливают из вольфрама или графита. Из-за высокой температуры дуги материал электрода частично испаряется и загрязняет расплавляемый металл. Данный вид плавки, как правило, используется главным образом для получения небольшого количества сплава в лабораторных условиях.

**Индукционная плавка** – метод плавки, основанный на преобразовании энергии электромагнитного поля, поглощаемой электропроводящим нагреваемым веществом, в тепловую энергию. Нагрев и плавка металла происходят за счет протекающих в нем токов, которые возбуждаются под действием электромагнитного поля, создаваемого индуктором. Как правило, индуктор представляет собой соленоид, питаемый переменной переменным током повышенной частоты. В индукционных печах тепло выделяется внутри металла, а расплав интенсивно перемешивается за счет возникающих в нем электродинамических усилий, благодаря этому можно поддерживать требуемую температуру во всей массе сплава [73, 74].

К недостаткам индукционной плавки можно отнести проблему загрязнения полученного сплава материалом тигля. Использование керамических тиглей из оксидов алюминия, кремния или магния часто приводит к загрязнению слитка кислородом. В настоящее время широко применяют графитовые тигли. Однако здесь существует некоторая сложность, поскольку при температурах многие металлы активно взаимодействуют с углеродом.

**Механохимический синтез** – представляет собой синтез новых фаз (в том числе и в наноструктурном состоянии) в условиях одновременной совместной высокоэнергетической холодной интенсивной пластической деформации смеси компонентов соединений. Механосинтез может быть проведен в вакууме или в атмосфере инертного газа [75].

Для механохимического синтеза применяют высокоэнергетичные планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5–10 нм. При механическом воздействии на твердые смеси происходит измельчение вещества, ускорение массопереноса, перемешивание компонентов смесей на атомном уровне и, как следствие, активация их химического взаимодействия. С помощью механического сплавления можно получать вещества как кристаллическом, так и в аморфном состояниях.

Интенсивная обработка смесей металлических позволяет получить материал при комнатной температуре, что является преимуществом метода перед высокотемпературным синтезом. К недостаткам метода следует отнести большую длительность процесса получения сплав и неполное растворение компонентов. Кроме того, при механосинтезе металлы могут загрязняться не только кислородом, но и материалами барабанов мельницы и шарами.

**Электронно-лучевая плавка** – метод плавки с помощью пучка ускоренных электронов. В основе электронно-лучевой плавки лежит превращение кинетической энергии электронов, ускоренных электрическим полем в тепловую, при их торможении в расплавляемом материале. Кинетическая энергия электронов расходуется на усиление колебательного движения атомов кристаллической решетки, что и проявляется в повышении температуры металла. Поскольку в электронном пучке концентрируется большая энергия, можно нагревать расплавляемый материал до температуры плавления с высокой скоростью. Обычно ускоряющее напряжение составляет 30 кэВ и выше.

В качестве источника электронов служит электронная пушка. Для плавления материалов часто используют электронную пушку с плазменным катодом. Это обусловлено способностью пушек данного типа сохранять работоспособность и стабильность при воздействии паров металлов и газовых выбросов из зоны плавления. Электроны, генерируемые пушкой, проходя систем электромагнитных линз, направляются на расплавляемый материал.

Следует отметить, что с целью плавления, требования к системе электромагнитным линзам не так высоки, как в методах исследования твердого тела электронным пучком. При плавке часто используют расфокусированный пучок. Расплавляемый материал помещается в водоохлаждаемый медный кристаллизатор, на который попадает пучок.

Поскольку чем больше время пребывания в жидком состоянии расплава, тем выше его степень рафинирования, в некоторых конструкциях ЭЛУ используют промежуточную емкость и не одну, а несколько электронных пушек. В данном случае, процессы плавления и рафинирования протекают в промежуточной емкости, а затверждение – в кристаллизаторе [27, 76].

**Плавление в плазме аномального тлеющего разряда** – перспективный метод получения ИМС. Известно, что при работе магнетрона возбуждается аномальный тлеющий разряд. В качестве рабочего газа, как правило, используют инертный газ, чаще всего, аргон. Атомы аргона ионизируются электронами, находящимися в скрещенных электрически и магнитных полях и под действием электрического поля, бомбардируют расплавляемый материал. Таким образом, получая энергию, материал нагревается до температуры плавления и плавится. Под действием магнитного поля плазма разряда локализуется у поверхности, что обеспечивает высокую скорость плавления [28, 77].

## Глава 2. Материалы и методы исследования

### 2.1 Материалы

В качестве исходных материалов использовались металлические порошки титана (чистота 99%) и хрома (чистота 99,8%). Доля каждого компонента была выбрана с целью получения стехиометрического состава  $TiCr_2$ . Смешивание металлических порошков проводилось с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы SamplePrep 8000M-230 Mixer/Mill. Вращающийся барабан мельницы представляет собой полый цилиндр, приготовленный из карбида вольфрама, а мелющие тела – шары диаметром 10 мм. Время смешивания составляло 60 минут.

### 2.2 Плавление в плазме аномального тлеющего разряда

Образцы ИМС  $TiCr_2$  получили путем плавления смеси порошков в плазме аномального тлеющего разряда с помощью лабораторной установки «Комплекса вакуумного оборудования» (КВО), разработанной на кафедре экспериментальной физики Томского политехнического университета. При плавлении используется конструкция магнетрона с жидкофазной мишенью [78, 79]. Конструкция магнетрона приведена на рисунке 2.1.

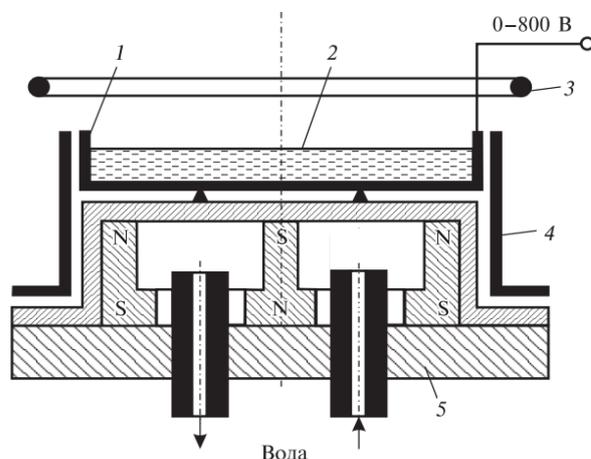


Рисунок 2.1 – Конструкция МРС с жидкофазной мишенью [77]:

1 – тигель, 2 – мишень, 3 – анод, 4 – экран, 5 – магнитная система

Смеси порошков помещаются в графитовый тигель, который с помощью специальных керамических вставок теплоизолируется от охлаждаемой магнитной системы, расположенной под тиглем. Осуществляется откачка рабочей камеры до получения высокого вакуума, затем напускается аргон и между катодом и анодом подается напряжение. В результате ионизации атомов рабочего газа электронами возбуждается аномальный тлеющий разряд. Поскольку электроны находятся в скрещенных электрическом и магнитном полях, плазма разряда локализуется у поверхности мишени. Благодаря интенсивной ионной бомбардировке, порошки нагреваются и расплавляются.

В настоящей работе в качестве рабочего газа использовали аргон, давление которого составляло  $3 \times 10^{-1}$  Па. До напуска аргона рабочую камеру откачали до остаточного давления  $5 \times 10^{-4}$  Па. Напряжение питания магнетрона находилось в диапазоне (550 ÷ 600) В, а ток магнетронного разряда – (5,0 ÷ 5,5) А. Таким образом, мощность магнетронного разряда составила 3 кВт. Для гомогенизации полученный сплав был подвергнут переплавке несколько раз.

### **2.3 Электронно-лучевая плавка**

Электронно-лучевая плавка в вакууме осуществлялась на установке ЭЛУ-5, разработанной в СО РАН ИФПМ [79]. Установка оборудована электронной пушкой с плазменным катодом. Для плавки предварительно проводилась консолидация смешанных порошков с помощью системы искрового плазменного спекания SPS 10-4 производства GT Advanced Technologies (США). В результате прессования были получены таблетки диаметром 10 мм и высотой 5 мм. Плавку полученных образцов проводили вакуумной камере при остаточном давлении  $5 \times 10^{-5}$  торр. с использованием медного водоохлаждаемого кристаллизатора. При плавке использовали расфокусированный электронный луч, ускоряемый напряжением 30 кВ. Ток электронного луча достигает до 100 мА.

## **2.4 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ**

Морфологию и элементный состав исходных металлических порошков и полученных сплавов исследовали с помощью сканирующего микроскопа Quanta 200 3D производства FEI Company (США) при высоком вакууме и ускоряющем напряжении 20 кВ.

Источником электронов служит термоэмиссионный катод из вольфрама. Управление электронным пучком и его фокусировка осуществляются системой электромагнитных линз. Взаимодействие ускоренных электронов с образцом приводит к выходу из исследуемого образца электронов различной физической природы и квантов электромагнитного излучения. Детекторы собирают эмиссионные частицы, преобразуют их в усиленный электрический сигнал. Изображение образца формируется в соответствии с координатами сканирующего пучка и величиной сигнала с детектора. Микроскоп оснащен несколькими типами детекторов, что позволяет получать изображение в различных режимах детектирования.

Установка Quanta 200 3D оснащена системой энергодисперсионного анализа, что позволяет проводить элементный анализ исследуемого материала. В результате взаимодействия электронного пучка с образцом генерируется рентгеновское излучение. Причем испускается как тормозное излучение, возникающее в результате торможения быстрых электронов, так и характеристическое излучение, связанное с переходами электронов с внешних электронных оболочек атома на внутренние, которые регистрируются полупроводниковым детектором. Затем система обработки сигнала разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом получается энергетический спектр. По значениям энергии характеристических линий можно судить о том, какие химические элементы присутствуют в исследуемом материале.

## 2.5 Рентгеноструктурный и фазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ порошков полученных сплавов проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S, внешний вид которого приведен на рисунке 2.2.

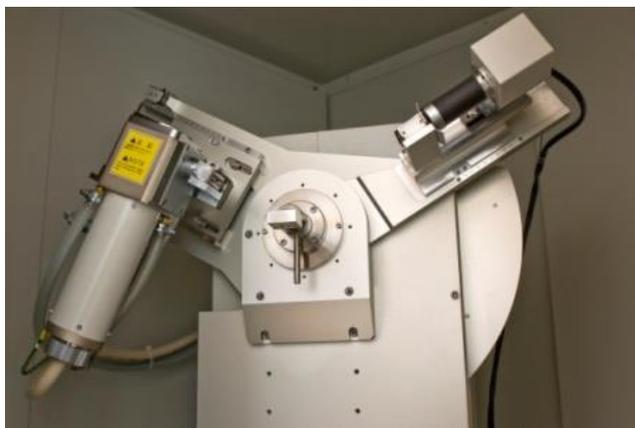


Рисунок 2.2 – Дифрактометр Shimadzu XRD-7000S

Главными компонентами дифрактометра являются рентгеновская трубка (источник рентгеновского излучения) и детектор. Рентгеновские лучи направляются на образец, дифрагируются на атомных плоскостях кристаллической решетки (рис. 2.3). Дифракционные лучи будут усиливать друг друга при выполнении известном условии Вульфа-Брэгга:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2.1)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол скольжения,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $n$  – целое число.

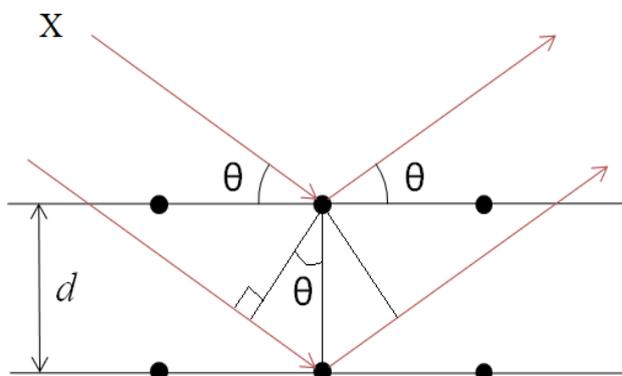


Рисунок 2.3 – Дифракция рентгеновского излучения на атомных плоскостях [80]

Таким образом, при разности хода дифрагированных лучей, равной целому числу длин волн, наблюдается дифракционный максимум. Формула Вульфа-Брэгга лежит в основе рентгеноструктурного анализа, поскольку она позволяет определить значения межплоскостных расстояний  $d$ , характерных для каждой конкретной фазы. В результате анализа строится диффрактограмма – зависимость интенсивности диффрагированного рентгеновского пучка от угла  $2\theta$ . При этом каждому дифракционному максимуму на диффрактограмме соответствует свое семейство плоскостей определенной фазы.

При съемке скорость сканирования составила  $2^\circ$  в минуту, шаг сканирования –  $0,03^\circ$ , диапазон углов –  $30-90^\circ$ , время накопления в точке – 1,5 секунды. Анализ полученных диффрактограмм проводили на основе базы данных PDF4+ и программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4.

## 2.6 Измельчение полученного сплава гидрированием

Для повышения эффективности поглощения водорода СНВ используются в виде порошка, из этого вытекает необходимость измельчения материала. Поскольку водород вызывает охрупчивание материала, то последнее можно измельчить путем гидрирования [81]. Процесс гидрирования проводился на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller (GRC) фирмы Advanced Materials Corporation [82]. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Внешний вид автоматизированного комплекса GRC

Установка может работать в различных режимах в зависимости от цели экспериментатора. Для получения порошка использовали два последовательного режима, которые именуется как Soak и Release. Суть режима Soak заключается в выдержке образца в атмосфере водорода заданного давления при постоянной температуре. В режиме Release осуществляется уменьшение давления в камере, в которой находится образец, содержащий водород. Концентрация водорода в каждый момент времени записываются на компьютер. Таким образом, эти режимы могут служить для изучения кинетики сорбции и десорбции, соответственно.

Процесс измельчения полученных сплавов гидрированием проводили следующим образом. В течение 30 минут образцы выдерживаются в атмосфере водорода с давлением 2 атм. (режим Soak) и затем осуществляется поэтапное вакуумирование до давления 0,05 атм. (режим Release). Процесс проводится при температуре 100 °С.

### Глава 3. Результаты и обсуждения

Поскольку на качество полученного сплава существенное влияние оказывают исходные материалы, на первом этапе работы проводилось исследование морфологии, элементного и фазового состава исходных металлических порошков. Использование металлических порошков позволяет проводить эффективное смешивание компонентов до плавления, что обеспечивает высокое качество полученного сплава. На рисунке 3.1 приведены результаты исследования морфологии исходных порошков титана и хрома.

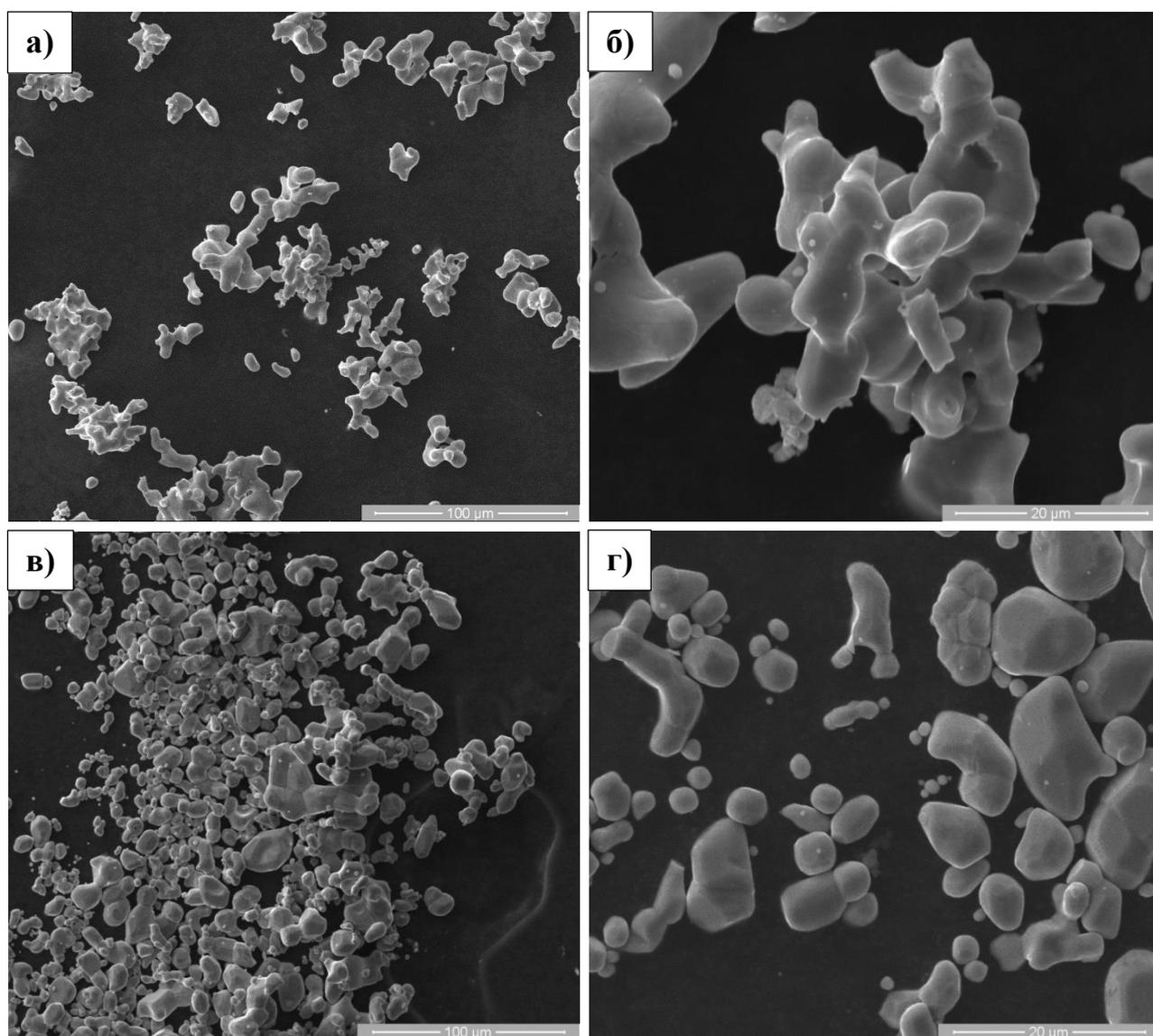


Рисунок 3.1 – СЭМ изображения исходных порошков

Ti (а, б), Cr (в, г) при увеличениях  $\times 1000$  и  $\times 5000$

Из рисунка 3.1 следует, что исходные порошки титана и хрома имеют неправильную форму с развитой поверхностью частиц. Видно, что порошки представляют собой цепочки зерен.

На рисунке 3.2 представлены результаты энергодисперсионного анализа исходных порошковых материалов, которые указывают на присутствие только титана и хрома в соответствующих порошках.

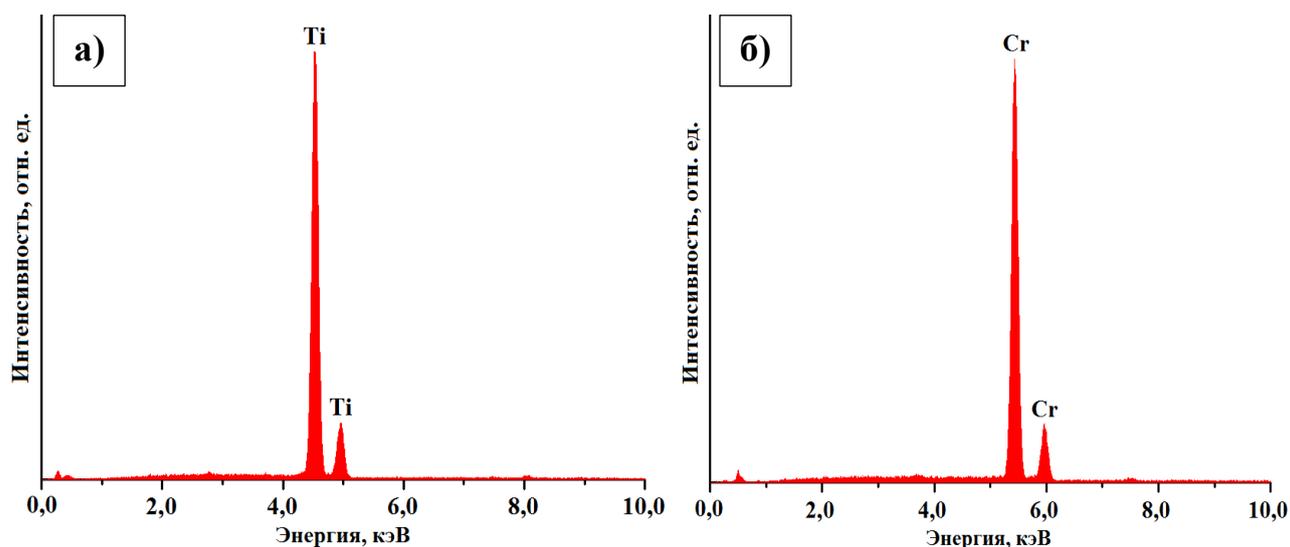


Рисунок 3.2 – Энергодисперсионные спектры исходных порошков Ti (a) и Cr (b)

На рисунке 3.3 приведены результаты структурно-фазового анализа исходных материалов.

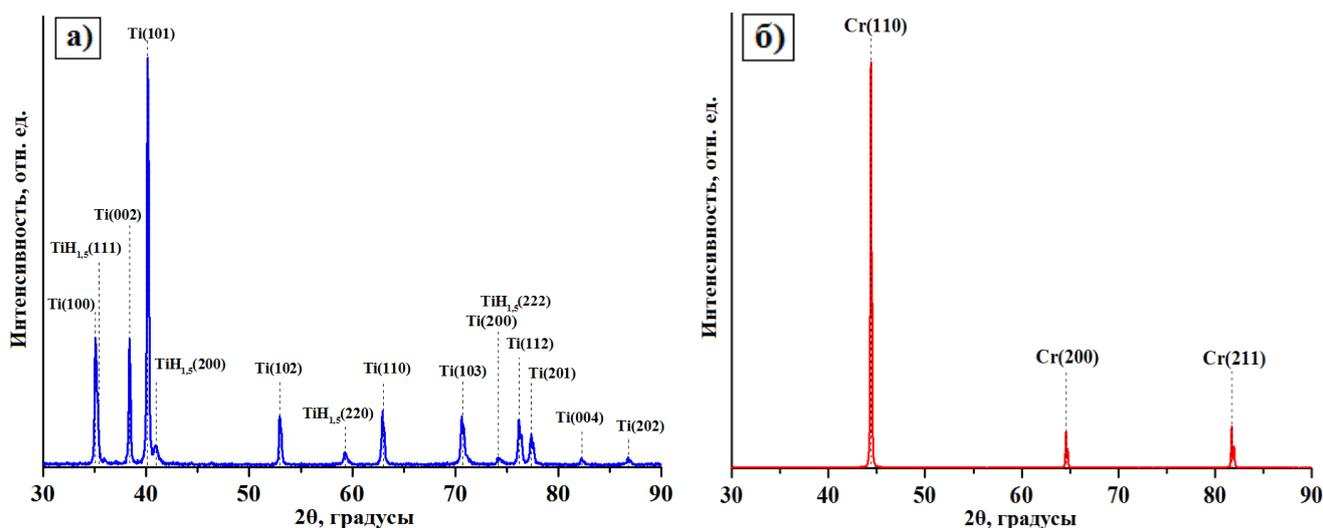


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы исходных порошков титана (a) и хрома (b)

В результате структурно-фазового анализа было обнаружено, что помимо присутствия основной фазы  $\alpha$ -Ti (ГПУ), в исходном порошке титана

содержится гидридная фаза, соответствующая нестехиометрического составу  $TiH_{1,5}$ . Наличие гидридной фазы, по-видимому, связано с производством титанового порошка путем восстановления оксидов металлов гидридом кальция. В исходном порошке хрома содержится только кубическая фаза ОЦК, что хорошо согласуется с результатом элементного анализа. Параметры решетки обнаруженных фаз и их содержание приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты рентгеноструктурного исследования исходных материалов

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, объем.%	Параметры решетки, Å
Cr исходный порошок	Cr (ОЦК)	100	a=2.884
Ti исходный порошок	Ti	86	a=2.948 c=4.681
	$TiH_{1,5}$ (ГЦК)	14	a=4.399

На рисунке 3.4 приведены СЭМ изображения смеси порошков, полученной после обработки в высокоэнергетической шаровой мельнице.

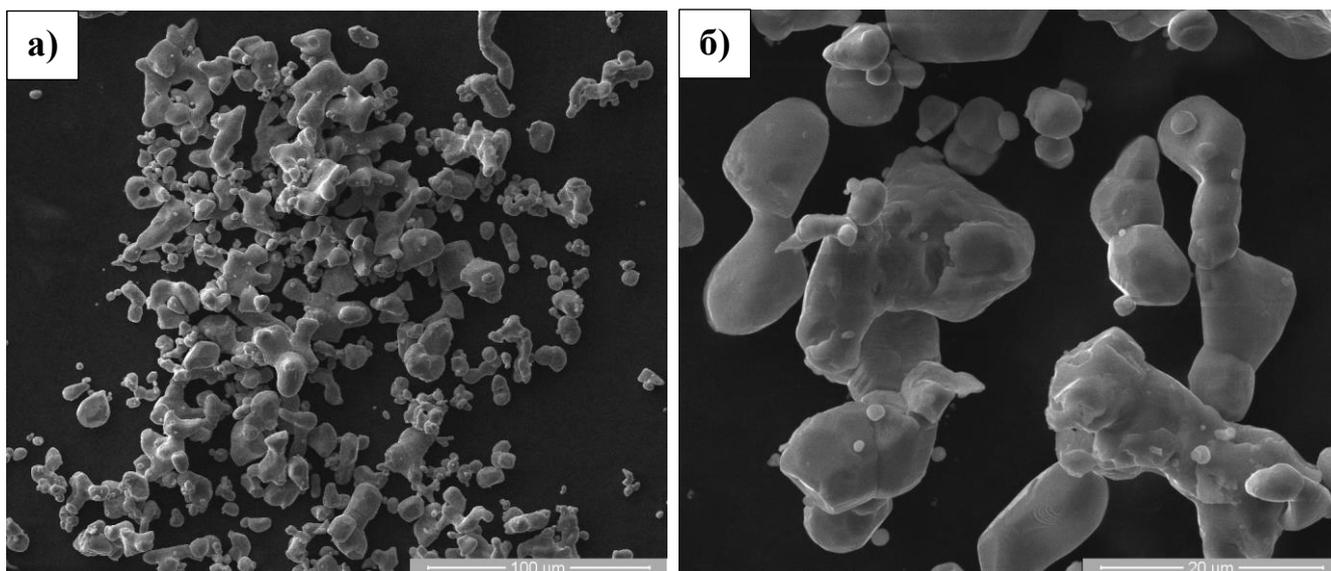


Рисунок 3.4 – СЭМ изображения смеси порошков Ti-Cr при увеличениях  $\times 1000$  (а) и  $\times 5000$  (б)

На основе приведенных СЭМ изображений можно сделать вывод, что процесс перемешивания порошков происходит равномерно. Порошки сохраняют форму и размер. По границам зерен частиц смеси наблюдаются небольшие растрескивания, которые возникают в результате механического воздействия на них со стороны не только мелющих шаров, но и других частиц.

На рисунке 3.5 приведена дифрактограмма смеси порошков титана и хрома. Видно, что обработка происходит без загрязнения порошков материалами барабана и шаров, а также газовыми примесями.

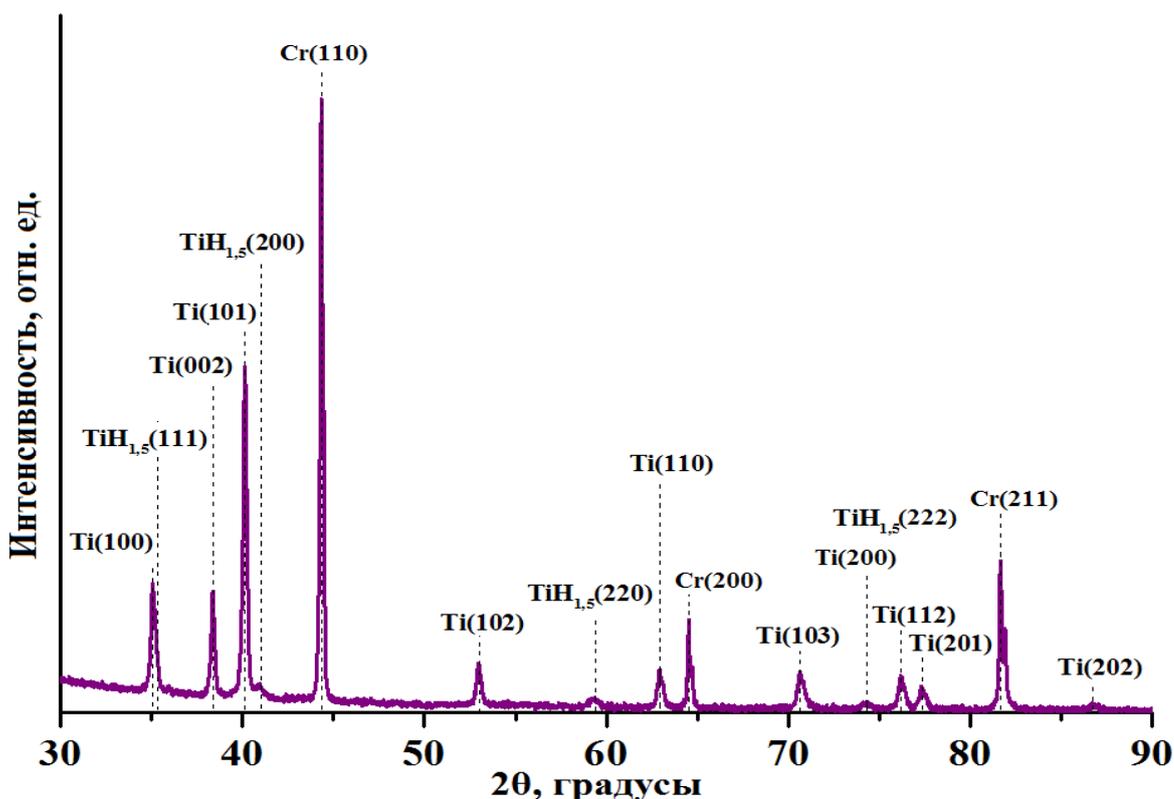


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма смеси порошков титана и хрома

На рисунке 3.6 представлена дифрактограмма сплава  $\text{TiCr}_2$ , полученного методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда. Структурно-фазовый анализ показал наличие гексагональной фазы  $\text{TiCr}_2$  с параметрами решетки  $a=4.928 \text{ \AA}$  и  $c=15.983 \text{ \AA}$ , соответствующей фазе Лавеса структурного типа C36. Объемное содержание данной фазы составляет 100 %, примеси не обнаружены.

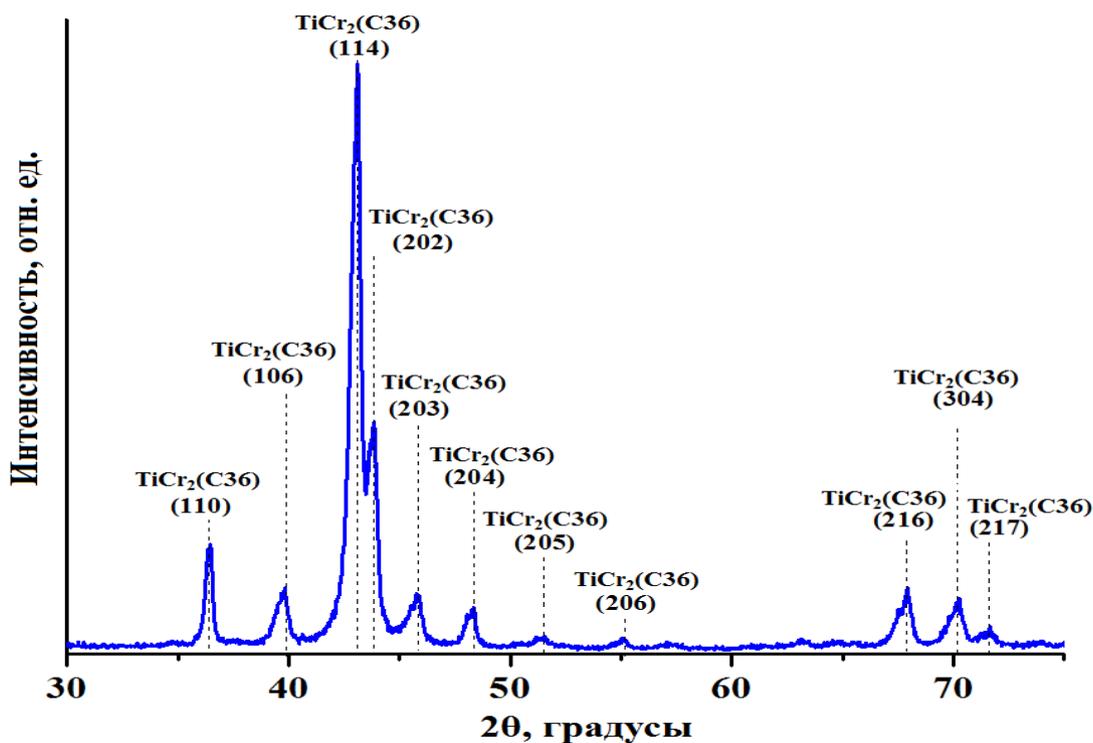


Рисунок 3.6 – Диффрактограмма сплава  $TiCr_2$ ,

полученного методом плавления в плазме аномального

Диффрактограмма сплава  $TiCr_2$ , полученного методом электронно-лучевой плавки представлены на рисунке 3.7.

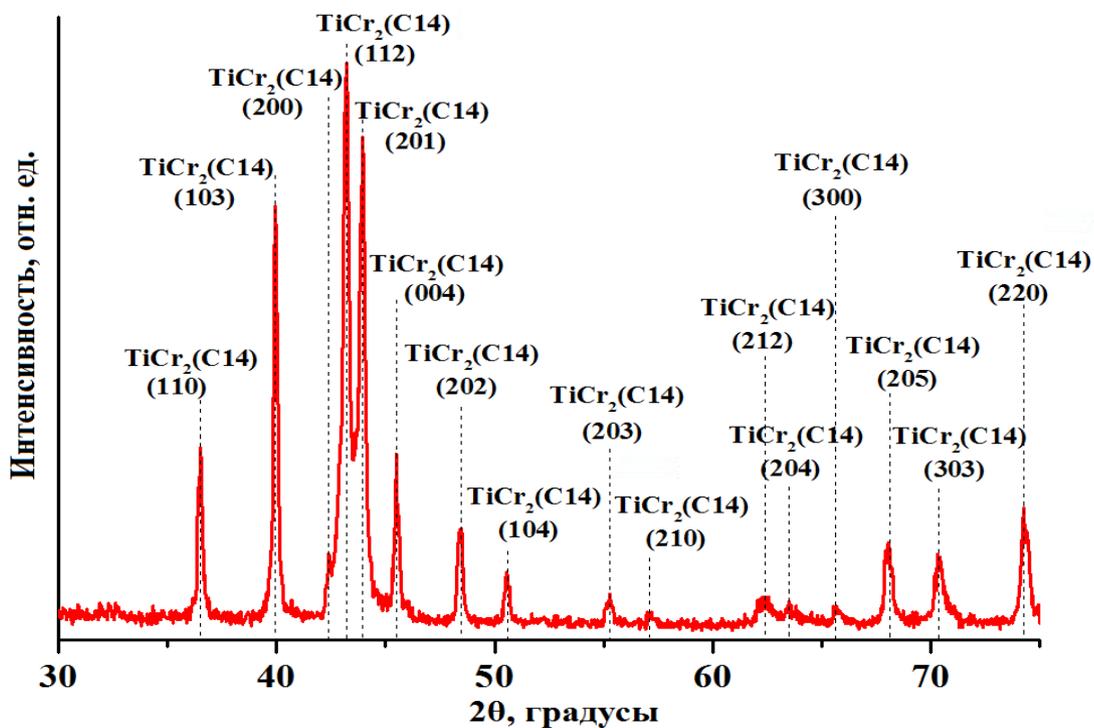


Рисунок 3.7 – Диффрактограмма сплава  $TiCr_2$ ,

полученного методом электронно-лучевой плавки

На дифрактограмме сплава, полученного методом электронно-лучевой плавки, наблюдаются рефлексы, принадлежащие фазе  $TiCr_2$  структурного типа C14 с параметрами решетки  $a=4.915 \text{ \AA}$  и  $c=7.955 \text{ \AA}$ , причем, примеси не обнаружены.

Несмотря на то, что в исходном порошке титана имеется гидридная фаза  $TiH_{1,5}$ , в полученных сплавах ее наличие не обнаружено. Это связано с десорбцией водорода в процессе плавления при высоком вакууме и высокой температуре.

Таким образом, сформированные структуры сплава  $TiCr_2$  при двух используемых методах отличаются. Это объясняется различной скоростью охлаждения расплава. При электронно-лучевой плавке скорость охлаждения высока, что приводит к формированию высокой температурной фазы C14. В то время, при плавлении в плазме аномального тлеющего разряда, скорость охлаждения меньше, в результате чего образуется более низкая температурная фаза C36.

На следующем этапе работы было проведено измельчение полученных сплавов в порошок путем механического развала и гидрирования. Эксперименты проводились для структурного типа C36. На рисунке 3.8 изображены микрофотографии порошка, полученного в результате механического измельчения в керамической ступке.

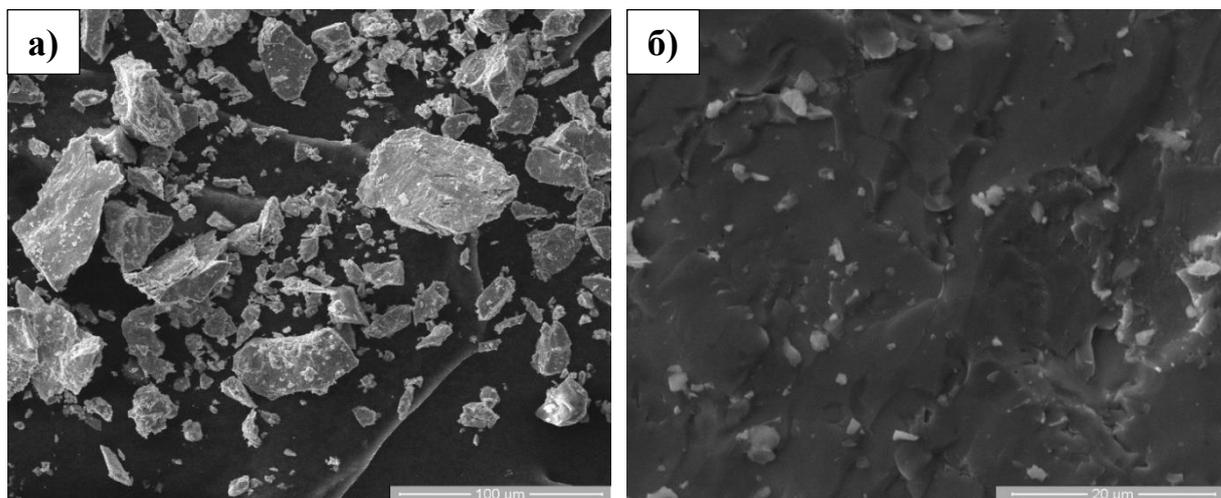


Рисунок 3.8 – СЭМ изображения механически измельченных сплавов при увеличениях  $\times 1000$  (а) и  $\times 5000$  (б)

Видно, что сплав развалился на мелкие куски, сохраняя объемную форму. В объеме материала отсутствуют вкрапления порошка, что говорит о полной переплавке.

Результаты энергодисперсионного анализа (рис. 3.9) показывают наличие только титана и хрома, что хорошо согласуется с рентгенофазовым анализом. Содержание титана и хрома составляет 32,99 ат.% и 67,01 ат.% соответственно, что утверждает о получении стехиометрического состава  $TiCr_2$ .

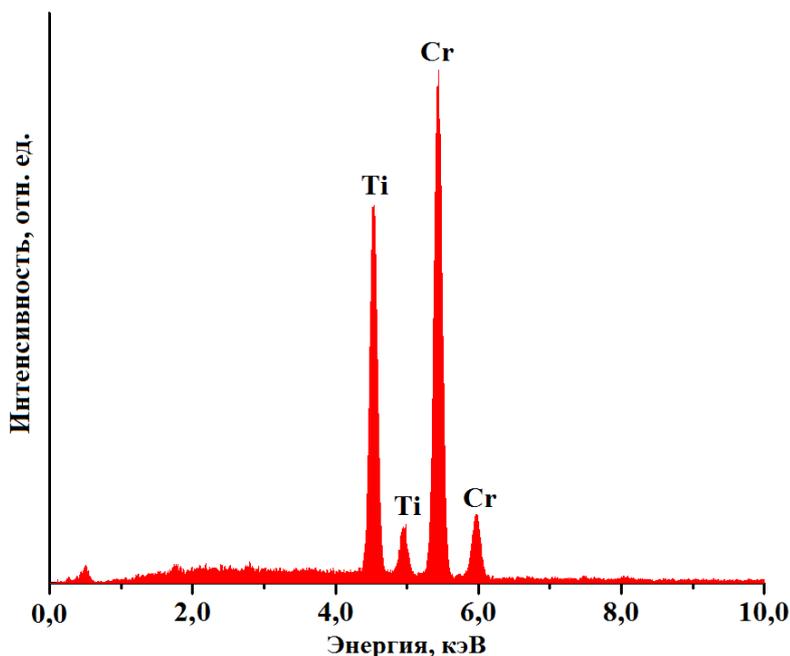


Рисунок 3.9 – Результаты энергодисперсионного анализа измельченных сплавов

На рисунке 3.10 приведена зависимость концентрации водорода от времени в результате выдержки образца в атмосфере водорода при давлении 2 атм. и температуре 100 °С, и последующей откачки камеры до давления 0,05 атм. Видно, что образец поглощает водород до 0,36 масс.%. После откачки концентрация водорода в образце снизилась до 0,25 масс.%. Отметим, что интенсивная сорбция и десорбция осуществляются за первые 5 минут, что говорит о быстрой кинетике взаимодействия с водородом. Полученные результаты согласуются с литературным данным [67].

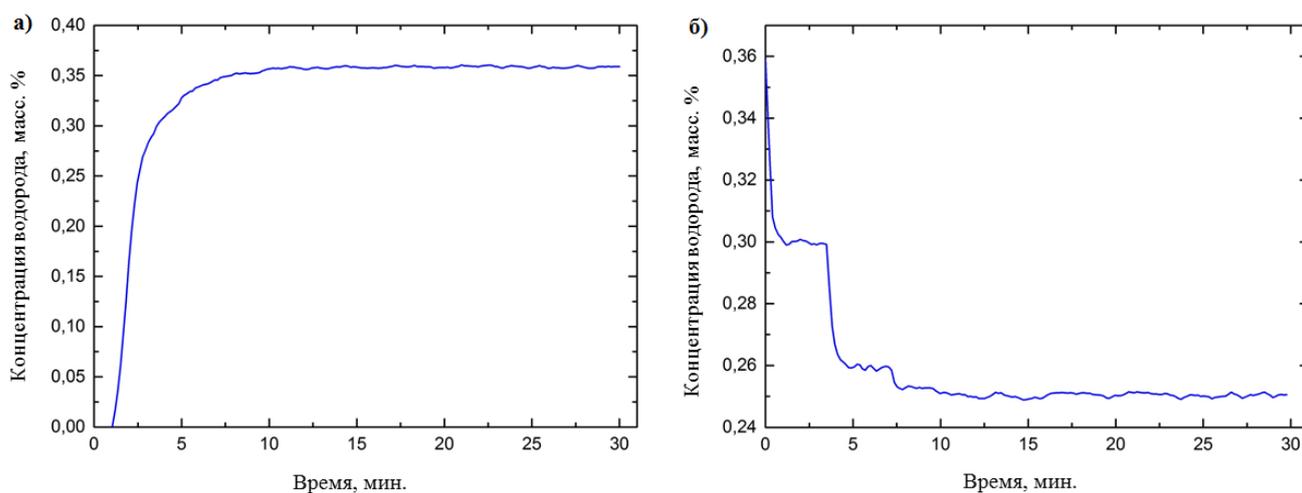


Рисунок 3.10 – Зависимость концентрации водорода в сплаве TiCr<sub>2</sub> при выдержке в атмосфере водорода (а) и вакуумировании (б)

На рисунке 3.11 представлены микроскопические изображения частиц, полученных после гидрирования.

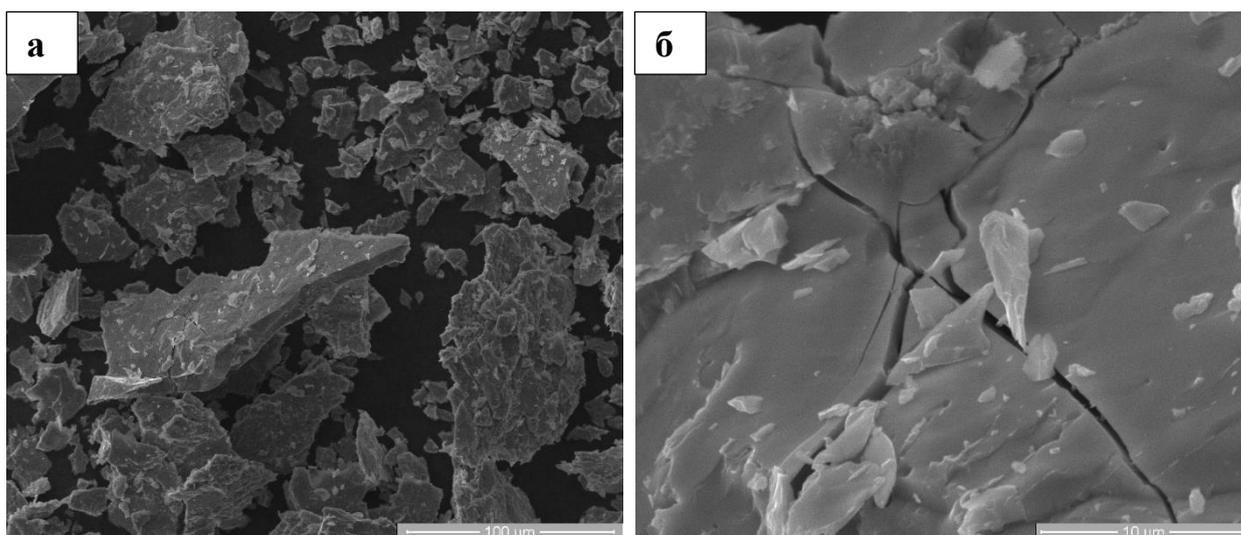


Рисунок 3.11 – СЭМ изображения измельченных сплавов после гидрирования при увеличениях  $\times 1000$  (а) и  $\times 10000$  (б)

В отличие от механического измельчения, после гидрирования образуются порошок, который имеет чешуйчатую форму. На поверхности порошка присутствуют трещины, вероятно по которым будут происходить дальнейшее измельчение при последующих циклах гидрирования.

## Глава 4. Социальная ответственность

### 4.1 Анализ вредных факторов производственной среды

При проведении научного исследования в лаборатории возможно воздействие вредных факторов, к которым относятся производственный шум, освещенность и микроклимат.

#### 4.1.1 Микроклимат

При работе различных оборудований в лаборатории микроклимат изменяется. Основными параметрами, определяющими микроклимат рабочего места, являются температура, влажность и скорость движения воздуха. Нормативные значения параметров микроклимата установлены в ГОСТ 12.1.005–88 и СанПиН 2.2.4.584–96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».

Поскольку выполняемые работы, связанные с ходьбой, не нуждаются в систематическом физическом напряжении или поднятии и переносе тяжести, то они относятся к категории Ib. Энергетические затраты организма на выполнения находятся в диапазоне 140-174 Вт. Оптимальные значения параметров микроклимата для данной категории работ, в соответствии с ГОСТ 12.1.005–88, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оптимальный микроклимат для легких работ категории Ib

Период	Температура воздуха, °С	Влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	21-23	60-40	0,1
Теплый	22-24	60-40	0,1

Здесь под холодным понимается период, когда среднесуточная температура наружного воздуха ниже +10 °С. Если этот показатель выше +10 °С, период является теплым.

Отклонение состояния микроклимата в помещении от оптимального вызывает дискомфорт у работников, в результате чего снижается их работоспособность.

Для обеспечения оптимального метеорологического условия для выполнения работ в лаборатории установлены окна, обеспечивающая чистоту воздуха. Кроме того, в зимний период в лаборатории система отопления, поддерживающая оптимальную температуру помещения.

#### **4.1.2 Производственный шум**

В ходе проведения экспериментов научного исследования возникает производственный шум из-за работы вакуумных насосов. Длительное воздействие шума на человека приводит к снижению остроты слуха, повышению кровяного давления, утомлению центральной нервной системы, что являются причинами ослабления внимания, увеличения ошибок в работе и снижения производительности труда.

В ГОСТ 12.1.003–83 «ССБТ. Шум. Общие требования безопасности» приведены классификация шумов и допустимые уровни шума для различных рабочих мест. Согласно данного нормативного документу, в лабораториях, где проводятся экспериментальные работы, допустимый уровень шума должен не превышать 75 дБА.

Методы и средства от шума подробно рассматриваются в ГОСТ 12.1.029-80. С целью снижения шума рекомендуется применять средства коллективной и индивидуальной защиты. В случае вакуумных насосов, эффективным средством коллективной защиты могут быть звукоизолирующие кожухи и глушители шума. Примером применения средства индивидуальной защиты от

шума является использование специальных противошумных наушников, шлемов, заглушек, вкладышей.

Уровень шума также снижается благодаря рациональному размещению и постоянному обслуживанию (очистке, смазыванию) оборудования.

#### **4.1.3 Недостаточное освещение рабочего места**

На производительность труда существенное влияние оказывает освещение рабочего места. Правильная система освещения, без сомнений, обеспечивает высокую работоспособность и вызывает благоприятное психологическое действие на человека, что может способствовать увеличению производительности труда. Наоборот, проведение работ затрудняются в условиях недостаточного или слишком высокого освещения, что приводит к уменьшению производительности труда. Недостаточное освещение также может являться причиной несчастных случаев. Таким образом, рациональное проектирование системы освещения рабочего помещения является важной технической задачей.

Любая система производственного освещения должна отвечать следующим требованиям:

- соответствие между уровнем освещенности и характером выполняемой работой;
- равномерное распределение яркости между рабочими местами и окружающим пространством;
- отсутствие резких теней и блескости;
- стабильный уровень освещенности во времени;
- обеспечение электро- и пожаробезопасности;
- длительный срок службы и высокая экономичность.

Производственное освещение может быть общим равномерным, общим локализованным или комбинированным, которое представляет собой

сочетание местного и общего освещения. Из-за резкого контраста может возникать зрительное напряжение, поэтому применение только местного освещения на рабочих местах, как правило, не допускается. Комбинированное освещение применяется при зрительных работах высокой точности. С учетом того, что автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (ТПУ, каф. ОФ) не требует освещения для работ высокой точности, применяется система общего равномерного освещения.

Расчет общего равномерного искусственного освещения проводится для помещения длиной  $A = 6800$  мм, шириной  $B = 4500$  мм и высотой  $3600$  мм.

Для освещения лаборатории используют светильники типа ШОД-2-40 длиной  $1228$  мм, шириной –  $284$  мм.

Расстояние светильников от перекрытия:  $h_c = 200$  мм.

Высота светильников над полом:  $h_n = H - h_c = 3600 - 200 = 3400$  мм.

Высота поверхности над полом:  $h_{пр} = 900$  мм.

Высота светильника над рабочей поверхностью:  $h = h_n - h_{пр} = 3400 - 1000 = 2400$  мм.

Наименьшая допустимая высота для светильников типа ШОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников над полом, согласно требованиям, составляет  $2,5$  м. Таким образом, рассчитанную величину, равную  $2,4$  м, условно можно считать удовлетворительной.

Оптимальная величина расстояния  $L$  между светильниками определяется как  $L = \lambda \cdot h$ , где коэффициент  $\lambda$  считать равным  $1,1$ . Таким образом,  $L = 2,64$  м.

Оптимальное расстояние от крайних светильников до стены рекомендуют принимать равным  $L/3$ , т. е составляет  $0,88$  м.

Число рядов светильников в помещении:  $N_A = 6,8 / 2,64 \approx 3$

Число светильников в ряду:  $N_B = 4,5 / 2,64 \approx 2$ .

Таким образом, для освещения помещения требует  $6$  светильников. С учетом того, что в каждом светильнике установлено по  $2$  лампы, то общее число ламп в лаборатории составляет  $N = 12$ .

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока. Световой поток лампы может быть определен с помощью формулы:

$$\Phi = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} \quad (4.1)$$

В формуле 4.1 нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95)  $E_H$  равна 300 Лк (разряд зрительной работы V: малой точности). Площадь освещаемого освещения  $S = 30,6 \text{ м}^2$ . Коэффициент запаса  $K_3$ , с учетом того, что лаборатория относится к помещению с малым выделением пыли, равняется 1,5.  $Z$  является коэффициентом неравномерности освещения, при использовании люминесцентных ламп принимается равным 1,1. Коэффициент использования светового потока  $\eta$  зависит типа светильников и от индекса помещения  $i$ , вычисляемого по формуле:

$$i = \frac{S}{h(A+B)} \quad (4.2)$$

В данном случае, индекс помещения равен 1,1. Кроме того, помещения с различными состояниями потолка и стен имеют различные коэффициенты использования светового потока. Учитывая состояние стен и потолка данной лаборатории, коэффициент отражения потолка  $\rho_{\text{п}} = 70 \%$ , а коэффициент отражения стен  $\rho_{\text{с}} = 50 \%$ . Таким образом, по табличным данным,  $\eta = 0,41$ .

Используя формулы 4.1 можно определить значения светового потока  $\Phi$ :

$$\Phi = \frac{300 \cdot 30,6 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{12 \cdot 0,41} = 3079 \text{ лм.}$$

В качестве источников света используются люминесцентные лампы типа ЛТБ со световым потоком, равным 2850 лм.

Световой поток лампы должен отвечать следующему условию:

$$-10 \% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд}} - \Phi_{\text{л.расч}}}{\Phi_{\text{станд}}} \cdot 100 \% \leq +20 \% \quad (4.3)$$

В данном случае:

$$\frac{2850 - 3079}{3079} \cdot 100\% = -7,4 \%$$

т. е. условие 4.3 выполняется.

Определяем расстояние между светильниками  $l_A$  по длине из равенства:

$$2 \cdot l_A + 2 \cdot \frac{l_A}{3} + 3 \cdot 284 = 6800.$$

Отсюда  $l_A = 2230,5$  мм,  $l_A/3 = 743,5$  мм. Аналогичным образом можно определить расстояние между светильниками по широте:

$$l_B + 2 \cdot \frac{l_B}{3} + 2 \cdot 1228 = 4500,$$

отсюда  $l_B = 1226,4$  мм,  $l_B/3 = 408,8$  мм.

На рисунке приведено размещение светильников с люминесцентными лампами.

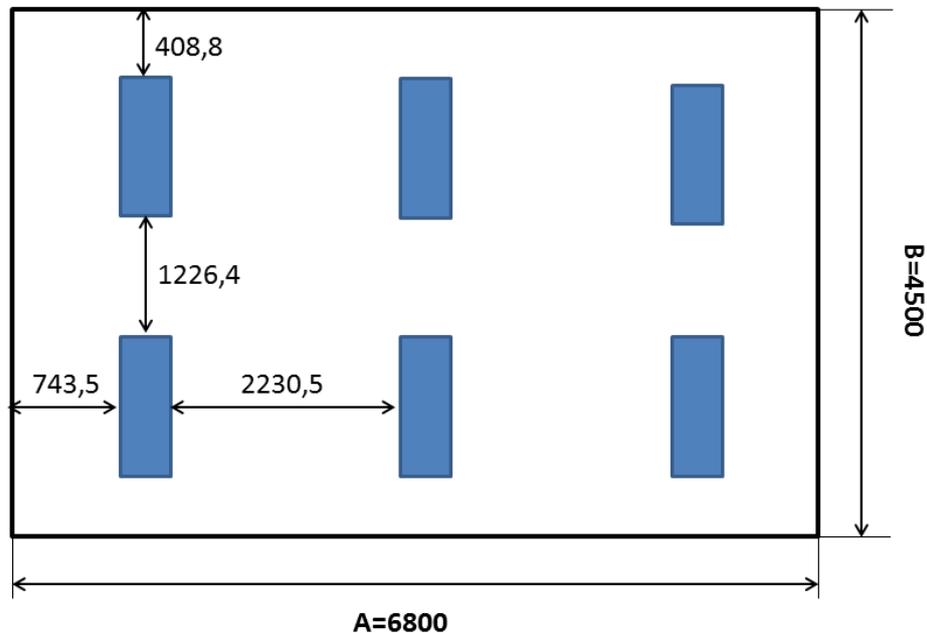


Рисунок 4.1 – План размещения светильников (единица измерения – мм)

Электрическая мощность осветительной установки составляет:

$$P = 12 \cdot 40 = 480 \text{ Вт.}$$

#### 4.1.4 Электромагнитные поля

В ходе проведения работы необходимо постоянно работать с компьютером. Известно, что компьютер является источником

электромагнитного поля (ЭМП) радиочастотного диапазона. Длительное воздействие электромагнитных излучений приводит к нарушениям в центральной нервной и сердечно-сосудистых системах, катаракте, ломкости ногтей и выпадению волос. Действие электромагнитных полей проявляется в виде быстрой утомляемости, слабости, головной боли, снижения частоты пульса и повышения температуры.

При работе с компьютером временные допустимые уровни ЭМП нормируются СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03:

Таблица 4.2 – Временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей, создаваемых компьютером на рабочих местах

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

С целью снижения вредного влияния электромагнитного излучения при работе с компьютером необходимо соблюдать следующие общие гигиенические требования:

1. Продолжительность непрерывной работы взрослого пользователя не должна превышать 2 ч, ребенка – 10 - 20 мин, в зависимости от возраста. Санитарными нормами предусматриваются обязательные перерывы в работе на ПК, во время которых рекомендуется делать простейшие упражнения для глаз, рук и опорно-двигательного аппарата.
2. Рабочее место с ПК должно располагаться по отношению к оконным проемам так, чтобы свет падал сбоку, предпочтительнее слева. При наличии нескольких компьютеров расстояние между экраном одного монитора и задней стенкой другого должно быть не менее 2 м, а расстояние между боковыми

стенками соседних мониторов – 1,2 м. Экран монитора должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 60÷70 см, но не ближе 50 см.

3. Для ослабления влияния рассеянного рентгеновского излучения от монитора ПК рекомендуется использовать защитные экраны из металлической сетки и металлических прутков в виде навесов, козырьков, и допустимая величина защитного сопротивления заземления экранирующих устройств не должна быть более 4 Ом.

Кроме этих, к средствам индивидуальной защиты (СИЗ) от статического электричества и электрических полей промышленной частоты относят защитные халаты, комбинезоны, очки, спецобувь, заземляющие браслеты. Материалом для защитных халатов, комбинезонов, фартуков служит специальная ткань, в структуре которой используются тонкие металлические нити, скрученные с хлопчатобумажными. Шлем и бахилы костюма делаются из такой же ткани, но в шлем спереди вшиты очки и специальная проволочная сетка для дыхания. СИЗ должны быть заземлены. Очки изготавливаются из стекол специальных марок, металлизированных диоксидом олова.

## **4.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды**

### **4.2.1 Электробезопасность**

Эксперименты научного исследования проводятся на электроустановках, которые являются источником электрической опасности. Кроме того, опасность поражения электрическим током вызывают и сами электрические сети в лаборатории. Прохождение тока через тело человека может приводить к раздражению и повреждению различных органов, которое носит название электротравмы. Факторами, определяющими степень поражения человека электрическим током, являются сила тока, время прохождения тока через организм, характеристика тока (переменный или постоянный), пути тока,

электрическое сопротивление тела человека и состояния окружающей среды. Среди них наиболее влияние на степень электротравмы оказывает сила тока, которая, в свою очередь, зависит не только от сопротивления тела, но и от напряжения, под которым оказалась жертва.

Классификация помещений по опасности поражения электрическим током приведена в «Правила устройства электроустановок» (ПЭУ). Согласно данному документу, все производственные помещения делятся на помещения с повышенной опасностью, особо опасные и помещения без повышенной опасности. Признаками повышенной электрической опасности являются высокая влажность (более 75 %), наличие токопроводящей пыли, наличие токопроводящих полов, высокая температура (более 35 °С) и возможность одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землей технологическим аппаратам, механизмам, с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования – с другой. Особо опасные помещения характеризуются наличием особой сыростью, присутствием химически активной или органической среды, или наличием одновременно двух и более условия повышенной опасности. В лаборатории находятся электрические установки с классами напряжения до 10 кВ, в которых, согласно ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ, предельно допустимые безопасные значения тока, напряжения и сопротивления не должны превышать значений 0,1 мА, 36 В и 4 Ом соответственно. Поскольку в лаборатории, где проводятся эксперименты исследования, отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность, она относится к помещению без повышенной опасности.

Воздействием электрического тока на человека является чрезвычайно опасным. Поэтому в любом помещении необходимо проводить мероприятия по предупреждению электротравм. Применение защитных мероприятий регламентируется не только ПУЭ, но и межотраслевыми правилами по охране труда (правилами безопасности) при эксплуатации электроустановок (ПОТ Р М - 016-2001).

С целью предотвращения опасности поражения электрическим током в лаборатории все токоведущие части надежно изолированы. В соответствии с ПЭУ, минимальное сопротивление изоляции электроустановок, работающих под напряжением до 1000 В, составляет 0,5 МОм. Доступные для прикосновения металлические конструкционные части оборудования подвергаются защитному заземлению. В случае неправильных действий случайное прикосновение экспериментатора к опасной токоведущей зоне оборудования предотвращается с помощью блокировки. В лаборатории осуществляется постоянная проверка электропроводки, розеток, выключателей. У всех электроустановок имеются инструкции к использованию, с которыми рабочие обязательно должны внимательно ознакомиться. В помещении взвешиваются предупреждающие и запрещающие плакаты при необходимости. В качестве дополнительных изолирующих электротехнических средств используются диэлектрические перчатки и галоши, резиновые коврики и дорожки, изолирующие подставки.

#### **4.2.2 Пожарная и взрывная безопасность**

Безусловно, пожары и взрывы представляют большую опасность для здоровья и жизни человека и наносят огромные материальные потери. Поэтому, проектирование мероприятий по обеспечению пожарной и взрывной безопасности имеет чрезвычайно большое значение, не только в производственных помещениях, но и на транспорте, в быту.

По пожароопасным свойствам веществ и условиям их применения все помещения подразделяют на категории А, Б, В1-В4, Г и Д (СП12.13130.2009). Согласно данной классификации, используемая лаборатория относится к категории А. В лаборатории находятся вещества и материалы, в результате взаимодействия которых с кислородом воздуха могут возникать взрыв и горения. В частности, речь идет о водороде. В лаборатории находится баллон с водородом, максимальное давление которого составляет 5 МПа. Водород

является опасным газом и при работе с ним человек должен быть очень осторожным. Водород образует с кислородом (и воздухом) взрывоспособную смесь, которая носит название гремучего газа. Более того, гремучий газ способен гореть в широком диапазоне концентрации водорода, от 4 до 75 объемных процентов, что делает контроль более затруднительным. Удельная теплота сгорания водорода очень высока и составляет 148 МДж/кг. С целью предотвращения опасности, вызываемой водородом, для его хранения используются специальные баллоны с высокой прочностью. Современные баллоны для хранения газообразного водорода состоят из тонкой алюминиевой или пластиковой гильзы, покрытой снаружи композитным пластиком, армированными стеклянным или углеродным волокном. Герметичность таких баллонов должна быть максимальной, поскольку любая утечка газа может привести к взрыву.

Пожар в задании может возникать по следующим причинам:

- Неисправность электроустановок и оборудования, несоблюдение их технических инструкции или непостоянная проверка их состояние;
- Перегрузка электрических сетей;
- Неправильное хранение возгорающих веществ;
- Неосторожность персонала при работе с оборудованием;
- Курение в запрещенных местах.

Таким образом, чтобы устранить упомянутые причины возникновения пожаров в помещении, каждый человек должен строго соблюдать правила пожарной безопасности, а при работе с электроустановками должен быть осторожным и внимательным. В помещении должна быть постоянная проверка состояние электроустановок. При отсутствии персонала и после работы электрооборудования, система освещения и электропитания должны быть отключены.

В соответствие с СНиП 2.01.02-97, задание относится к помещению 1-ой степени огнестойкости, поскольку построено из кирпича, являющегося

несгораемым материалом. Для того, чтобы ограничить распространение в огне в случае пожара предназначены стены и двери, играющие роль противопожарных преград. На стены задания взвешиваются и таблички с номером телефона пожарной охраны, и таблички, на которых указывают направления пути эвакуации. В здании работает система пожарной сигнализации, которая находится под непрерывным контролем. Все работники обязаны проходить инструктаж по пожарной безопасности и только после чего они могут допускаться к работе.

В случае возникновения пожара для локализации и ликвидации загорания в коридорах и в помещениях задания установлены огнетушители. Как правило, они располагаются в видных и легкодоступных местах, защищенных от неблагоприятных факторов (прямые солнечные лучи, тепловые потоки, механические воздействия и др.). В здании, где находится лаборатория, используются углекислотные огнетушители марки ОУ-2, которые предназначены для тушения различных веществ, горение которых не может происходить без доступа кислорода, и загораний электроустановок, находящихся под напряжением до 10 000 В.

На рисунке 4.2 представлен план эвакуации из рабочей лаборатории, которые находятся в цокольном этаже 3-ого корпуса ТПУ.

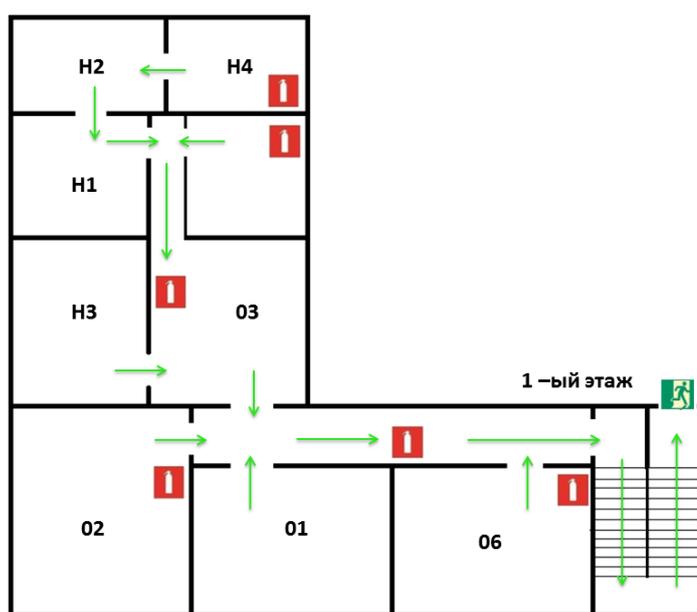


Рисунок 4.2 – План эвакуации рабочих помещений

### **4.3 Охрана окружающей среды**

Охрана окружающей среды представляет собой комплекс мероприятий, позволяющих снижать отрицательное влияние человеческой деятельности на окружающую среду.

Главными отходами в лаборатории являются твердые отходы бытового характера, такие, как бумаги, использованные резиновые перчатки, шлифовальные шкурки и остатки порошков. Они собираются отдельно и затем передаются предприятиям, занимающимся утилизацией и переработкой отходов.

Для работы с металлическим порошком, и другими вредными веществам в лаборатории установлен вытяжной шкаф, который представляет собой вытяжную камеру с подвижным прозрачным передним экраном и химически стойкой поверхностью-столешницей, установленную на жесткое основание.

### **4.4 Защита в ЧС**

Под чрезвычайной ситуацией понимается обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут приводить к человеческим жертвам, ущербу здоровью людей или окружающей среде, материальным потерям и нарушению условий жизнедеятельности.

При выполнении бакалаврской работы возможными чрезвычайными ситуациями на объекте могут быть пожары, взрывы, сильные морозы и диверсии. Мероприятия по пожарной и взрывной безопасности подробно рассмотрены в предыдущем разделе, поэтому данный раздел посвящен случаям сильных морозов и диверсий.

В зимний период для Томска характерны сильные морозы, которые могут привести к увеличению количества техногенных пожаров, аварий, связанных с нарушениями на коммунальных системах жизнеобеспечения населения,

нарушений в работе транспорта. Также существует вероятность увеличения случаев переохлаждения, обморожения и гибели среди населения, ухудшением условий при проведении аварийно-восстановительных работ. Сильные морозы ниже могут вывести из строя линии электропередач, теплотрассы, водопровод. Из-за сильных морозов может произойти сбой в теплоснабжении с последующим размораживанием отопительных систем, объектов образования, производственных и общественных зданий, в жилых домах.

Для предотвращения возникновения чрезвычайных ситуаций, вызванных сильными морозами необходимо повысить устойчивость работы систем теплоснабжения, водоснабжения и электроснабжения и осуществить постоянный контроль над состоянием этих систем. Целесообразно произвести замену воздушных линии электропередач на кабельные (подземные) сети, заглубления теплотрасс и водопроводов, оборудовать передвижные электрогенераторы, автономные источники теплоснабжения, резервные емкости и водохранилище.

Для обеспечения безопасности работника, предотвращения хищений и проникновения посторонних лиц на предприятие следует использовать ряд мер безопасности:

- Осуществлять круглосуточную охрану;
- Организовать контрольно-пропускной пункт;
- Установить системы видеонаблюдения в помещении, а также на всех входах и выходах из здания;
- Установить оповещающие системы безопасности при несанкционированном проникновении на предприятие в нерабочее время;
- Исключать распространение информации о системе охраны объекта, расположении оборудования, системе сигнализаторов;
- Проводить противодиверсионные тренировки.

#### **4.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

1. ОСТ 54 30013-83 Электромагнитные излучения СВЧ. Предельно допустимые уровни облучения. Требования безопасности.
2. ГОСТ 12.4.154-85 «ССБТ. Устройства, экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты».
3. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
4. СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ)».
5. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
6. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
7. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.
8. ГОСТ 12.4.123-83. Средства коллективной защиты от инфракрасных излучений. Общие технические требования.
9. ГОСТ Р 12.1.019-2009. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
10. ГОСТ 12.1.030-81. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление.
11. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования.
12. ГОСТ 12.2.037-78. Техника пожарная. Требования безопасности.
13. СанПиН 2.1.6.1032-01. Гигиенические требования к качеству атмосферного воздуха.
14. ГОСТ 30775-2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов.
15. СНиП 21-01-97. Противопожарные нормы.

16. ГОСТ 12.4.154. Система стандартов безопасности труда. Устройства экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты. Общие технические требования, основные параметры и размеры
17. СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение».

## **Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **5.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Актуальными проблемами современного человечества являются истощение традиционных видов топлива (нефти, угля, природных газ) и загрязнения окружающей среды при их использовании. В связи с этим возрастает интерес к водороду как топливу будущего.

Хранение водорода в гидридах металлов и сплавов отличается от других методов высокой компактностью и безопасностью. Это особо важно для мобильных систем. На сегодняшний день многие компании уже выпускают автомобили на водородном топливе. В развитых странах, таких как Япония, Германия, водородные автомобили довольно часто встречаются на улицах. Известные производители водородных автомобилей являются Toyota, Honda и Hyundai. Крупные компании Daimler, Audi, BMW, Ford, Nissan и др. также активно занимаются разработкой автомобилей на водородном топливе. Эти автомобильные компании могут являться потенциальными потребителями результатов нашего исследования. Если в настоящее время, в каждом году выпускаются около тысячи водородных автомобилей, то по прогнозу эксперты американской организации IHS Automotive, к 2027 году выпуск водородных автомобилей может достичь 70 тысяч единиц в год. Быстрый рост развития рынка водородных автомобилей является основанием для ожидания перспективного будущего разработанного нами материала.

Кроме того, сплав может использоваться для хранения водорода в летательных аппаратах, подводных лодках и в научных лабораториях.

## 5.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Идея использования металлов и сплавов как материал-накопитель водорода возникла еще в 1970 году, после того, как было обнаружено, что интерметаллическое соединение  $\text{LaNi}_5$  способно поглощать и выделять водород при определенных условиях. С тех пор, исследованию взаимодействия интерметаллида  $\text{LaNi}_5$  с водородом посвящено множество научных работ, и он уже нашел применение на практике в водородных автомобилях. Проводим сравнение технических характеристик нашего синтезированного сплава  $\text{TiCr}_2$  с интерметаллидом  $\text{LaNi}_5$ .

Таблица 5.1 – Оценочная карта для сравнения  $\text{TiCr}_2$  и  $\text{LaNi}_5$

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		$B_\phi$	$B_{\kappa 1}$	$K_\phi$	$K_{\kappa 1}$
1	2	3	4	5	6
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>					
1. Доступность исходных материалов (металлических порошков)	0,1	5	3	0,5	0,3
2. Рабочая температура	0,1	4	5	0,4	0,5
3. Рабочее давление	0,2	4	5	0,8	1,0
4. Скорость насыщения	0,1	5	4	0,5	0,4
5. Емкость	0,2	5	3	1,0	0,6
6. Циклическая стабильность	0,2	5	3	1,0	0,6
7. Устойчивость	0,1	5	4	0,5	0,4
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>33</b>	<b>27</b>	<b>4,7</b>	<b>3,8</b>

где  $B_\phi$ ,  $K_\phi$  – баллы и конкурентоспособность синтезированного нами интерметаллида  $\text{TiCr}_2$ , а  $B_{\kappa 1}$ ,  $K_{\phi 1}$  – соответствующие величины для  $\text{LaNi}_5$ .

Конкурентоспособность определяется с помощью формулы:

$$K = \sum_i V_i B_i \quad (5.1)$$

где  $V_i$  – вес показателя (в долях единицы),  $B_i$  – балл  $i$ -ого показателя.

Как видно из таблицы 5.1, полученный сплав обладает перед аналогией ряд преимуществ, таких как низкая стоимость исходных материалов, высокая емкость и циклическая стабильность, высокая устойчивость. Благодаря этим свойствам, разработанный сплав может вызывать большой интерес потенциальных потребителей.

### 5.3 Диаграмма Исикавы

При любой разработке необходимо учитывать проблемы, которые могут возникать в ходе выполнения. Взаимосвязи между проблемами и их причинами возникновения графически представляются диаграммой Исикавы. Данная диаграмма дает возможность группировать, анализировать факторы, влияющие на качество результатов разработки и принять наилучшее решение.

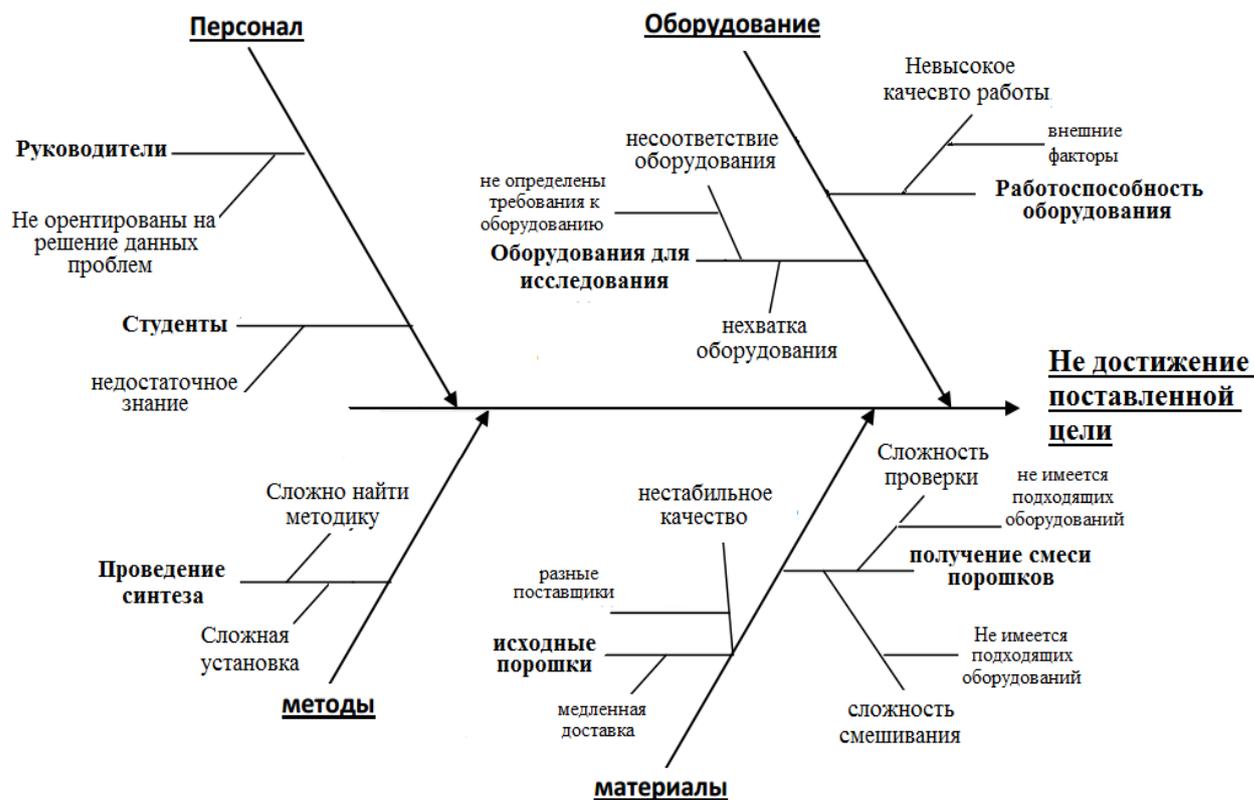


Рисунок 5.1 – Диаграмма Исикавы при получении и исследовании ИМС  $TiCr_2$

## 5.4 SWOT-анализ

Сущность SWOT-анализа заключается в выявлении сильных (Strengths) и слабых (Weaknesses) сторон проекта, его возможности (Opportunities) и угрозы (Threats), отрицательно влияющие на проект. Анализируя внутреннюю и внешнюю среду проекта, разработчики могут оценить его текущую и будущую конкурентоспособность, создать правильную стратегию развития. Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

Таблица 5.2 – Матрица SWOT-анализа

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b>	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта</b>
	<p>C1. Высокая информативность благодаря рассмотрению разных характеристик и свойств сплава</p> <p>C2. Использование самого современного оборудования позволяет получить высокую достоверность полученных результатов</p> <p>C3. Доступность и низкая стоимость исходных материалов (порошки титана и хрома)</p>	<p>Сл1. Ограниченный диапазон температуры и давления при исследовании свойства сплава</p> <p>Сл2. Отсутствие рассмотрения некоторых свойства сплава</p> <p>Сл3. Ограниченный опыт исполнителей проекта по теме исследования</p>
<b>Возможности:</b>	<p>На основе результатов исследований можно оценить перспективу использования сплава <math>TiCr_2</math> как материал-накопитель водорода. Результаты исследования могут опубликоваться в различных журналах, представить на конференциях и использоваться другими исследователями</p>	<p>Слабые стороны могут быть решены путем совместного исследования с другими научными коллективами, которые имеют опыт работы по изучению сплав-накопителей водорода и необходимое оборудование. Найти дополнительное финансирование на исследования путем участия в конкурсах, грантах.</p>
<p>V1. Водород считается топливом будущего, и водородная энергетика непрерывно развивается с высоким ростом</p> <p>V2. Хранение водорода в интриметаллических соединениях является самым безопасным и компактным методом на сегодняшний день</p> <p>V3. Оборудование для исследования совершенствуется</p>		

<p><b>Угрозы:</b>  У1. Появление новых материалов, способных хранить большое количество водорода в более приемлемых условиях  У2. Возникновение новых экологических видов топлива, новые источники чистой энергии, развитие солнечной энергетики и ветроэнергетики</p>	<p>Чтобы сохранить актуальность проекта перед новыми другими техническими решениями необходимо проводить исследование, направленное на улучшение свойств сплава. Также важно проводить комплексное исследование, найти область применения, где сплавы имеют преимущества перед другими перспективными материалами</p>	<p>Появление новых материалов, обладающих улучшенными свойствами, приводит к уменьшению интереса к сплаву TiCr<sub>2</sub>. А в случае появления новых экологических видов топлива, водородная энергетика может перестать развиваться, в результате чего практическая значимость проекта также уменьшается</p>
--	---	--

На основе таблицы 5.2 можно сделать вывод, что, несмотря на наличие слабых сторон, и возможных угроз, высокая конкурентоспособность проекта может не только сохраниться, но и повыситься благодаря низкой стоимости, улучшенным свойствам продукции.

### 5.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для успешной коммерциализации проекта всегда полезно оценивать степень его готовности. Оценка готовности проекта к коммерциализации проводится путем выявления степени проработанности научного проекта и уровня имеющихся знаний у разработчика.

Таблица 5.3 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	3	3
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	3	3
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на	2	2

	рынок		
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	2
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	2
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	3
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	<b>39</b>	<b>36</b>

По итогам баллов степени готовности проекта к коммерциализации можно сделать вывод, что перспективность проекта средняя. Существенным недостатком проекта является непроработанность в стратегии внедрения продуктов на рынки. Кроме того, уровень имеющихся знаний у разработчика по отношению к коммерциализации проекта является средним. Поэтому для успешного внедрения продуктов на рынки необходимо привлечение в коллектив проекта специалистов.

## **5.6 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования**

Важным моментом при коммерциализации любой разработки является правильный выбор метода выполнения. С нашей точки зрения наиболее

подходящим методом для коммерциализации нашего научно-технического исследования является инжиниринг. Данный выбор обусловлен тем, что актуальность проекта высока и нетрудно найти заинтересованных в нем клиентов. Однако для практического применения синтезированного материала необходимо провести различные научные исследования его свойств, которые требуют времени и значительных финансовых вложений. Инжиниринг дает нашему проекту возможность получить инвестиции для его развития.

### 5.7 Инициация проекта

Инициация проекта включает в себя процессы, которые выполняются для определения проекта. В первую очередь, при инициации проекта необходимо определить его заинтересованные стороны. Затем надо представить цели проекта, критерии достижения целей, а также требования к результатам проекта. Кроме того, проект определяется организационной структуры, т.е. участники проекта и их роли в нем.

Таблица 5.4 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Кафедра ОФ, ТПУ	Получить достоверные результаты для публикации в различных научных журналах
Автопроизводители	Получить материал-накопитель водорода, обладающий высокой сорбционной и обратимой емкостью, высокой циклической стабильностью, широким диапазоном рабочей температуры и давления.

Таблица 5.5 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Синтез интерметаллического соединения $TiCr_2$ методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки
Ожидаемые результаты проекта	Получение стехиометрического состава $TiCr_2$ без загрязнения примеси
Критерии приемки результата проекта	Структурно-фазовый анализ (XRD), сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ
Требования к результату проекта	Требование
	Синтезированный сплав должен иметь высокую чистоту, имеет стехиометрический состав $TiCr_2$

Таблица 5.6 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Мурашкина Т. Л., НИ ТПУ, кафедра ОФ, ассистент	Руководитель	Постановка задач, управление процессом выполнения работы, консультирование по вопросам студента	285
2	Чан Ван Гуан, НИ ТПУ, кафедра ОФ, студент	Дипломник	Анализ литературы по теме, выполнение задач	870

## 5.8 План проекта

При планировании проекта рекомендуется построить календарный график, в котором указываются виды работ, их исполнители и протяженность. В таблице 5.7 приведен план-календарный график проведения научного проекта.

Таблица 5.7 – Календарный план-график проведения работ по теме

Этапы	Вид работ	Исполнители	Т <sub>к</sub> , дн.	Продолжительность выполнения работ															
				Ноябрь			Декабрь			Февраль			Март			Апрель			
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Составление технического задания	Руководитель	5	▨															
2	Поиск и анализ литератур по теме	Дипломник	40	■	■	■	■	■	■										
3	Выбор методов исследования	Руководитель	5							▨									
4	Получение сплава	Руководитель, дипломник	30							▨	■								
5	Исследование взаимодействия сплава с водородом	Руководитель, дипломник	40										▨	■	■				
6	Анализ полученных результатов, выводы	Руководитель, дипломник	15														▨	■	
7	Оформление результатов исследования	Дипломник	20															■	■

▨ – руководитель      ■ – дипломник

## 5.9 Бюджет исследования

При составлении бюджета исследования учитываются все расходы, необходимые для его выполнения.

Таблица 5.8 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Количество	Цена	Сумма, руб.
Порошки Ti	100 г.	9000 руб./кг.	900
Порошки Cr	220 г.	10000 руб./1кг.	2200
Шкурка шлифовальная	15 шт.	20 руб./шт.	300
<b>Итого, руб.</b>		<b>3400</b>	

### Расчет амортизации оборудования

При вычислении амортизации оборудования срок полезного использования принимается равным 5 лет. Амортизация оборудования вычисляется по формуле:

$$A = \frac{Ц \cdot N}{5 \cdot 365} \quad (5.2)$$

где Ц – стоимость приобретения оборудования, N – количество дней использования оборудования при выполнении проекта.

Таблица 5.9 – Амортизация оборудования

Наименование оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Длительность использования, дн.	Амортизация, руб.
Установка «КВО»	10000	3	16400
Дифрактометр Shimazu 7000S	8000	6	21900
Сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 3D	30000	2	32900
Автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller	4500	1	2470
Персональный компьютер	40	150	3300
<b>Итого</b>			<b>76970</b>

### Заработная плата работников

Заработная плата равна сумме основной ( $Z_{осн}$ ) и дополнительной ( $Z_{доп}$ ) заработной платы:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (5.3)$$

Основная заработная плата работников определяется с помощью формулой:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (5.4)$$

где  $Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата (руб.),  $T_{раб}$  – продолжительность работ ( раб. дн.).  $Z_{дн}$  может быть определена с помощью формулы:

$$Z_{дн} = \frac{Z_{м} \cdot M}{F_{д}}, \quad (5.5)$$

где  $Z_{м}$  – месячный должностной оклад работника (руб.),  $M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при отпуске в 48 раб. дней  $M=10,4$  месяца, 6-дневная неделя).  $F_{д}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (раб. дн.), который определяется на основе баланса рабочего времени.

Таблица 5.10 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество не рабочих дней		
- выходные дни	52	52
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
-невыходы по болезни	5	5
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	246

Месячный должностной оклад работника определяется по формуле:

$$Z_{м} = Z_{б} \cdot (k_{пр} + k_{д}) \cdot k_{р}, \quad (5.6)$$

где  $Z_{б}$  – базовой оклад (руб.),  $k_{пр}$  – премиальный коэффициент,  $k_{д}$  – коэффициент доплат и надбавок,  $k_{р}$  – районный коэффициент (для Томска равен 1,3).

Дополнительная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (5.7)$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы (при расчете принимается равным 0,12)

Результаты расчетов основной и дополнительной заработной платы приведены в таблице 5.11

Таблица 5.11 – Расчёт заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{б}}$ , руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$ , руб	$Z_{\text{дн}}$ , руб.	$T_{\text{р}}$ , раб. дн.	$Z_{\text{осн}}$ , руб.	$Z_{\text{доп}}$ , руб.
Руководитель	17000	0	0	1,3	22100	930	95	88350	10600
Дипломник	6700	0	0	1,3	8710	370	145	53650	6440
<b>Итого</b>	<b>159040</b>								

### Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (5.8)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.), который равняется 0,27.

Таким образом, сумма отчислений на социальные нужды составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,27 \cdot 159040 = 42940 \text{ руб.}$$

### Расчет электроэнергии

Расход электроэнергии для установки «КВО» мощности 10 кВт/ч., при общей длительности использования 10 ч.:

$$E1 = 10 \cdot 10 = 100 \text{ кВт.}$$

Расход электроэнергии для сканирующего электронного микроскопа «Quanta 200 3D» мощности 3 кВт/ч., общая длительность использования при исследовании 6 ч.:

$$E2 = 6 \cdot 3 = 18 \text{ кВт.}$$

Расход электроэнергии для дифрактометра «Shimazu XRD 7000S» мощности 2 кВт/ч., при общей длительности использования 24 ч.:

$$E3 = 24 \cdot 2 = 48 \text{ кВт.}$$

Расход электроэнергии для персонального компьютера мощностью 0,15 кВт/ч., общая длительность использования составляет 900 ч.:

$$E4 = 900 \cdot 0,15 = 135 \text{ кВт.}$$

С учетом того, что тариф на электроэнергию составляет 5,8 руб. за 1кВт/ч, стоимость электроэнергии составляет:

$$C_{\text{эл}} = 5,8 \cdot (100 + 18 + 48 + 135) = 1750 \text{ руб.}$$

На основе вычисленных расходов на все перечисленные статьи можно составить бюджет научного проекта.

Таблица 5.12 – Бюджет научного исследования

<b>Наименование статьи</b>	<b>Сумма, руб.</b>
Материальные затраты	3400
Амортизация оборудования	76970
Основная заработная плата	142000
Дополнительная заработная плата	17040
Отчисления на социальные нужды	42940
Расходы на электроэнергию	1750
<b>Итого, руб.</b>	<b>284100</b>

### 5.10 Реестр рисков проекта

При выполнении любого проекта всегда существуют риски, из-за которых могут возникать нежелательные результаты. В таблице 5.13 приведены риски, с которыми можно встречаться при выполнении нашего проекта.

Таблица 5.13 – Реестр рисков

№	Риск	Вероятность наступления	Влияние риска	Уровень риска	Способы смягчения риска
1	Неправильные условия проведения эксперимента	2	5	Высокий	Проведение анализа научных литератур по теме, консультации с специалистами
2	Окисление материалов	3	3	Средний	Отслеживания условия хранения материалов и обеспечение высокого вакуума при плавлении
3	Неправильный вывод при анализе результатов исследований	2	5	Высокий	Детальное изучение литератур, проведенных исследования, связанных с темой
4	Нарушение срока выполнения работ	2	5	Высокий	Адекватное планирование работ с учетом возможных запаздывающих исследование факторов (медленная доставка материала, состояние оборудования и др.)

### 5.11 Оценка сравнительной эффективности исследования

При оценке эффективности проекта вычисляются интегральные показатели финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Первый показатель определяется на основе бюджета затрат вариантов исполнения проекта и вычисляется по формуле:

$$I_{\phi} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} \quad (5.9)$$

где  $I_{\phi}$  – интегральный финансовый показатель разработки,  $\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -ого варианта исполнения,  $\Phi_{\max}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги). В качестве аналога выступает интерметаллическое соединение  $\text{LaNi}_5$ . При расчете допустим, что разница в

стоимости возникает из-за цены исходных материалов. На рынке цена металлического порошка лантана составляет 32000 руб/кг, а для никеля – 6000 руб/кг. Таким образом, для того, чтобы получить 1 кг порошка  $TiCr_2$  исходные порошки стоят 9685 руб., а для получения 1 кг порошка  $LaNi_5$  стоимость исходных порошков составляет 14320 руб. Причем, максимальное количество водорода, которое может поглощать 1 кг  $TiCr_2$ , в 2 – 3 раза больше, чем 1 кг  $LaNi_5$ , в зависимости от условия проведения эксперимента.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности проводится на основе сравнительной оценке характеристик текущего проекта и аналога.

Таблица 5.14 – Сравнительная оценка характеристик проекта и аналога

<b>Критерий</b>	<b>Весовой коэффициент параметра</b>	<b>Текущий проект</b>	<b>Аналог</b>
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,2	4	3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	5	5
3. Безопасность	0,2	4	4
4. Энергосбережение	0,2	5	5
5. Надежность	0,1	5	5
6. Материалоемкость	0,15	5	3
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>28</b>	<b>23</b>

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m = \sum_{i=1}^n a_i b_i \quad (5.10)$$

где  $n$  – число параметров сравнения,  $a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -ого параметра,  $b_i$  – бальная оценка  $i$ -ого параметра.

Интегральный показатель эффективности разработки и аналога определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{финр}} = \frac{I_m}{I_{\text{ф}}} \quad (5.11)$$

Сравнительная эффективность текущего проекта по сравнению с аналогом вычисляется с помощью формулы:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^a} \quad (5.12)$$

Результаты расчетов эффективности проекта приведены в таблице 5.15

Таблица 5.15 – Сравнительная эффективность проекта с аналогом

Показатели	Аналог	Разработка
Интегральный финансовый показатель	1	0,68
Интегральный показатель ресурсоэффективности	4,1	4,6
Интегральный показатель эффективности	4,1	6,76
Сравнительная эффективность проекта и аналога	1,65	

## Заключение

Для решения основных проблем водородной энергетики актуальным методом безопасного и компактного хранения и транспортировки водорода в качестве топлива является металлогидридный способ. Перспективными материалами-накопителями водорода являются интерметаллические соединения типа  $AB_2$  со структурой фаз Лавеса, в частности,  $TiCr_2$  благодаря относительно высокой сорбционной емкости и способности взаимодействовать с водородом в необходимом диапазоне температур и давлений. Сорбционные характеристики при взаимодействии с водородом во многом зависят от метода синтеза интерметаллических соединений, в том числе от структурного типа фаз Лавеса полученного сплава.

Получение интерметаллического соединения  $TiCr_2$  осуществлено методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки. В ходе работы проведены исследования морфологии, элементный и рентгеноструктурный анализ порошков и полученных сплавов.

При плавлении в плазме аномального тлеющего разряда получен структурный тип С36 с параметрами ячейки  $a=4.928 \text{ \AA}$ ,  $c=15.983 \text{ \AA}$ . В результате электронно-лучевой плавки получен структурный тип С14 с параметрами ячейки  $a=4.915 \text{ \AA}$ ,  $c=7.955 \text{ \AA}$ . Полученные сплавы не содержат примеси, в том числе углерод и кислород. Результаты рентгеноструктурного анализа и энергодисперсионного анализа хорошо согласуются и утверждают о получении стехиометрического состава  $TiCr_2$ .

Приведено измельчение полученных сплавов путем механического развала и гидрирования. Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что при механическом измельчении, сплав развалился на мелкие куски, сохраняя объемную формулу. После гидрирования, в отличие от механического развала, происходит измельчение сплава в порошок чешуйчатой формы.

Таким образом, показана перспектива применения методов плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки для получения интерметаллических материалов-накопителей водорода. Полученные сплавы характеризуются наличием одного структурного типа и высокой чистотой, что является важным для дальнейших исследований, а именно для анализа влияния структуры на сорбционную емкость, кинетику, циклическую стабильность и другие свойства.

## Список литературы

1. Niaz S., Manzoor T., Pandith A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 50. – P. 457-469.
2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 5-18.
3. Momirlan M., Veziroglu T.N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet // *International Journal of Hydrogen*. – 2005. – Vol. 30 (7). – P. 795-802.
4. Principi G., Agresti F. et al. The problem of solid state hydrogen storage // *Energy*. – 2009. – Vol. 34 (12). – P. 2087-2091.
5. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – P. 353-358.
6. Yang J., Sudik A. et al. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Is. 2. – P. 656-675.
7. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 34-48.
8. Ажажа В.М., Тихоновский М.А. и др. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2006. – № 1. – С.145-152.
9. Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
10. Карпов Д.А., Литуновский В.Н. Водородная энергетика: Хранение водорода в связанном состоянии. СПб. АО “НИИЭФА”, 2016. – 94 с.
11. Тарасов Б. П. Металлогидридные системы хранения водорода. Металлогидридные системы хранения водорода // *Четвертая российская*

конференция «Физические проблемы водородной энергетики» Санкт-Петербург, 26–28 ноября 2007.

12. Cao Z., Ouyang L. et al. Advanced high-pressure metal hydride fabricated via Ti-Cr-Mn alloys for hybrid tank // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40 (6). – P. 2717-2728.

13. Tsukahara M. Hydrogenation properties of vanadium-based alloys with large hydrogen storage capacity // Materials transactions. – 2011. – Vol. 52, № 1. – P. 68-72.

14. Kawasuso A., Arashima H. et al. TiCrV hydrogen storage alloy studied by positron annihilation spectroscopy // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 486 (1–2). – P. 278-283.

15. Martinez A., dos Santos D.S. Hydrogen absorption/desorption properties in the TiCrV based alloys // Materials Research. – 2012. – Vol. 15, № 5. – P. 809-812.

16. Okada M. et al. Ti-V-Cr bcc alloys with high protium content // Journal of alloys and compounds. – 2002. – Vol. 330. – P. 511-516.

17. Shashikala K. et al. Improvement of hydrogen storage properties of TiCrV alloy by Zr substitution for Ti // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – № 16. – P. 6684-6689.

18. Hang Z., Xiao X. et al. Influence of heat treatment on the microstructure and hydrogen storage properties of  $Ti_{10}V_{77}Cr_6Fe_6Zr$  alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 529. – P. 128-133.

19. Yadav T. P., Shahi R. R., Srivastava O. N. Synthesis, characterization and hydrogen storage behaviour of  $AB_2$  ( $ZrFe_2$ ,  $Zr(Fe_{0.75}V_{0.25})_2$ ,  $Zr(Fe_{0.5}V_{0.5})_2$ ) type materials // International journal of hydrogen energy. – 2012. – Vol. 37. – № 4. – P. 3689-3696.

20. Kumar V. et al. Effect of Ni concentration on the structural and hydrogen storage characteristics of Zr–Mn based laves phase system // Materials for Renewable and Sustainable Energy. – 2013. – Vol. 2, № 2. – P. 12.

21. Qu H. et al. Effects of Co introduction on hydrogen storage properties of Ti-Fe-Mn alloys // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40 (6). – P. 2729-2735.
22. Jurczyk M. Nanocrystalline materials for hydrogen storage // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2006. – Vol. 8, № 2 – P. 418-424.
23. Chen Z. et al. Development of Ti-Cr-Mn-Fe based alloys with high hydrogen desorption pressures for hybrid hydrogen storage vessel application // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38, № 29. – P. 12803-12810.
24. Giang G., Huot J., Scultz R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi<sub>5</sub>-based materials // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 320 (1) – P. 133-139.
25. Huot J., Ravnsbæk D.B. et al. Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials // Progress in Materials Science. – 2013. – Vol. 58 (1). – P. 30-75.
26. Dos Santos D.S., Bououdina M., Fruchart D. Structural and hydrogenation properties of an 80wt% TiCr<sub>1.1</sub>V<sub>0.9</sub>-20wt% LaNi<sub>5</sub> composite material // International journal of hydrogen energy. – 2003. – Vol. 28 (11). – P. 1237-1241.
27. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокорреакционных металлов. – Киев: Наукова думка, 2008. – 312 с.
28. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц. – Новосибирск: Наука, 2014 – 320 с.
29. Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles [электронный ресурс]. Режим доступа: [https://energy.gov/sites/prod/files/2015/05/f22/fcto\\_targets\\_onboard\\_hydro\\_storage\\_explanation.pdf](https://energy.gov/sites/prod/files/2015/05/f22/fcto_targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf)
30. Huot J., Liang G. et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293-295. P. 495-500.

31. Schwarz R. B. Hydrogen storage in magnesium-based alloys // MRS Bulletin. – 1999. – Vol. 24 (11). – P. 40-44.
32. Mushnikov N.V., Ermakov A.E. et al. Kinetics of interaction of Mg-based mechanically activated alloys with hydrogen // The Physics of Metals and Metallography. – 2006. – Vol. 102 (4). – P. 421-431.
33. Kalisvaart W. P., Harrower C.T., Haagsma J. et al. Hydrogen storage in binary and ternary Mg-based alloys: A comprehensive experimental study // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35 (5). – P. 2091-2103.
34. Zhang B., Lv Y. et al. Effects of microstructure on the hydrogen storage properties of the melt-spun Mg-5Ni-3La (at. %) alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 702. – P. 126-131.
35. Shang C.X, Bououdina M. et al. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub> + M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 29 (1). – p. 73-80.
36. Gennari F.C., Esquivel M.R. Structural characterization and hydrogen sorption properties of nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 459 (1-2). – P. 425-432.
37. Agarwal S., Jain A., Jangir M. et al. Effect of ZrCrCo alloy on hydrogen storage properties of Mg // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 645. – P. S518-S523.
38. Joubert J. M., Latroche M. et al. Hydrogen cycling induced degradation in LaNi<sub>5</sub>-type materials // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 330-332. – P. 208-214.
39. Demircan A., Demiralp M. et al. Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in LaNi<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> reactors// International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. – Vol. 30 (13-14). – P. 1437-1446.
40. Lu D., Li W. et al. Uniform nanocrystalline AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloy: preparation and properties as negative materials of Ni/MH battery // International Journal of Hydrogen Energy. – 2006. – Vol. 31 (6). – P. 678-662.

41. Zhang Y., Li J. et al. Hydrogen absorption properties of a non-stoichiometric Zr-based Laves alloy against gaseous impurities // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42 (15). – P. 10109-10116.
42. Zhang M., Hu H. et al. Hydrogenation properties of Pd-coated Zr-based Laves phase compounds // Vacuum. – 2014. – Vol. 109. – P. 191-196.
43. Bereznitsky M., Mogilyanski D., Jacob I. Destabilizing effect of Al substitution on hydrogen absorption in  $Zr(Al_xV_{1-x})_2$  // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 542. – P. 2013-217.
44. Wu T., Xue X. et al. Role of Ni addition on hydrogen storage characteristics of  $ZrV_2$  Laves phase compounds // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41 (24). – P. 10391-10404.
45. Zhang Y., Li J. et al. Hydrogenation thermokinetics and activation behavior of non-stoichiometric Zr-based Laves alloys with enhanced hydrogen storage capacity Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 694. – P. 300-308.
46. Shaltiel D., Jacob I., Davidov D. Hydrogen absorption and desorption properties of  $AB_2$  laves-phase pseudobinary compounds // Journal of the Less Common Metals. – 1977. – Vol. 53 (1). – P. 117-131.
48. Jiang L., Tu Y. et al. Microstructures and hydrogen storage properties of  $ZrFe_{2.05-x}V_x$  ( $x = 0.05 - 0.20$ ) alloys with high dissociation pressures for hybrid hydrogen storage vessel application // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 627. – P. 161-165.
48. Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н. Новые сплавы-накопители водорода на основе  $ZrFe_2$  с высоким давлением диссоциации гидридов. // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 5. – С. 13-20.
49. Reilly J.J., Wiswall Jr R.H. Formation and properties of iron titanium hydride // Inorganic Chemistry. – 1974. – Vol. 13, № 1. – P. 218-222.
50. Sandrock G.D., Goodell P.D. Surface poisoning of  $LaNi_5$ , FeTi and (Fe,Mn)Ti by  $O_2$ , CO and  $H_2O$  // Journal of the Less Common Metals. – 1980. – Vol. 73 (1). – P. 161-168.

51. Schober T. On the activation of iron-titanium for hydrogen storage // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – Vol. 89. – P. 63-70.

52. Nagai H., Kitagaki K., Shoji K. Hydrogen storage characteristics of FeTi containing zirconium // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1988. – Vol. 29, № 6. – P. 494-501.

53. Guéguen A., Latroche M. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds  $\text{TiFe}_{0.9}\text{V}_x$  and  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_x$  ( $x = 0, 0.05$  and  $0.1$ ) // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 5562-5566.

55. Hotta H., Abe M. et al. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 439. – P. 221-226.

55. Abe M., Kuji T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 446-447. – P. 200-203.

57. Задорожный М.Ю., Калошкин С.Д. и др. Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe и механическое легирование его третьим компонентом // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – № 9. – С. 30-35.

58. Au M., Pourarian F. et al.  $\text{TiMn}_2$ -based alloys as high hydrogen storage materials // Materials Science and Engineering: B. – 1995. – Vol. 33 (2-3). – P. 53-57.

59. Schülke M., Kiss G. et al. Complex surface analytical investigations on hydrogen absorption and desorption processes of a  $\text{TiMn}_2$ -based alloy // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 393 (8). – P. 1843-1856.

59. Huang T., Wu Z., Sun G. Microstructure and hydrogen storage characteristics of  $\text{TiMn}_{2-x}\text{V}_x$  alloys // Intermetallics. – 2007. – Vol. 15 (4). – P. 593-598.

61. Kim J.H., Han K.S. et al. Effect of heat treatment on microstructure and hydrogen storage properties of mass-produced  $\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.13}(\text{Fe}_x\text{-V})_{0.56}\text{Mn}_{1.47}\text{Ni}_{0.05}$  alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38 (14). – P. 6215-6220.

61. Sari A., Merad G., Abdelkader H.S., Ab initio calculations of structural, elastic and thermal properties of  $\text{TiCr}_2$  and  $(\text{Ti,Mg})(\text{Mg,Cr})_2$  Laves phases // *Computational Materials Science*. – 2015. – Vol. 96. – P. 348-353.
62. Клопотов А.А. и др. Кристаллогеометрические факторы в фазах Лавеса // *Письма о материалах*. – 2011. – Т.1. – С.117-122.
63. Zhuang Z., Shen J. et al. Thermodynamic optimization of the Cr-Ti system // *Z Metallkd*. – 2000. – Vol. 91. – P. 121-127.
64. Johnson J.R., Reilly J.J. Reaction of hydrogen with the low-temperature form, (C15) of  $\text{TiCr}_2$ . // *Inorganic Chemistry*. – 1978. – Vol. 17, № 11. – P. 3103-3107.
65. Johnson J.R. Reaction of hydrogen with the high-temperature (C14) form of  $\text{TiCr}_2$ . // *Journal of the Less Common Metals*. – 1980. – Vol. 73. – P. 345-354.
65. Jonson J.R., Reilly J.J. et al. On the existence of F.C.C.  $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{5.3}$  // *Journal of the Less Common Metals*. – 1982. – Vol. 88. – P. 107-114.
67. Amira S., Santos S.F. Huot J. Hydrogen sorption properties of Ti–Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18 (1). – P. 140-144.
67. Huang T., Wu Z., Xia B. et al.  $\text{TiCr}_{1.2}(\text{V-Fe})_{0.6}$  – a novel hydrogen storage alloy with high capacity // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 4. (6). – P. 491-494.
69. Dos Santos D.S., Bououdina M., Fruchart D. Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary  $\text{TiCr}_{2-x}\text{V}_x$  compounds with  $0.0 \leq x \leq 1.2$  // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 340 (1-2). – P. 101-107.
70. Мордовин В.П., Куцев С.В. Получение водородаккумулирующего сплава TiFe и его применение в гидридной холодильной установке // *Машиностроение и инженерное образование*. – 2011. – № 5. – С. 31-39.
71. Лейканд М.С. Вакуумные электрические печи. – М.: Машиностроение, 1977. – 52 с.
72. Кеменов В.Н., Нестеров С.Б. Вакуумная техника и технология. – М.: Издательство МЭИ, 2002. – 84 с.

73. Егоров Л.В., Моржин А.Ф. Электрические печи. – М.: Metallurgy, 1975. – 352 с.
74. Линчевский Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов. – М.: Metallurgy, 1970. – 258 с.
75. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 475–499.
76. Тихоновский А.Л., Тур А.А. Рафинирование металлов и сплавов методом электронно-лучевой плавки. Монография. – Киев: Наукова думка, 1984. – 272 с.
77. Юрьева А.В. Магнетронная распылительная система с жидкофазной мишенью // Современные научные исследования и инновации. – 2015. – № 4. – Ч. 1. Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2015/04/51541>.
78. Sidelev D.V., Bleykher G.A. A comparative study on the properties of chromium coatings deposited by magnetron sputtering with hot and cooled target // Vacuum. – 2017.
78. Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г. и др. Электронно-лучевая наплавка в вакууме: оборудование, технология, свойства покрытий // Сварочное производство. – 2000. – №. 2. – С. 34-38.
80. Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов. Учеб.-метод. пособие. – Новосибирск: НГУ, 2009. – 54 с.
81. Takeshita T. Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 231. – P. 51-59.
82. Кудияров В.Н., Лидер А.М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – С. 3466-3471.