

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

Институт Физико-технический
Направление подготовки Физика
Кафедра Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Проведение исследований проницаемости водорода через циркониевые сплавы в различных состояниях

УДК 669.296:669.788

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Зайкин А.Н.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Пушилина Н.С.	к.ф.-м.н.		

Консультанты:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоснабжение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Т.Г.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

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

Допустить к защите:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
зав. каф.	Лидер А.М.	к.ф.-м.н.		

Томск 2017 г.

Планируемые результаты обучения
по основной образовательной программе высшего профессионального
образования, направление подготовки 011200 Физика,
квалификация - магистр

Код результата	Результат обучения (компетенции выпускника)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
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) [2], Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
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 (пп. 2.1, 2.2, 2.3), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
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 (пп. 2.4, 2.5), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
<i>Профессиональные компетенции</i>		
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 (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
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), согласованный с требованиями

		международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> <i>/</i>
P6	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, современную электронику в электрофизических и плазменных установках, а также учесть взаимодействие излучения и плазмы с веществом, современные достижения водородной энергетики и плазменных технологий	Требования ФГОС (<i>ОК-10, ОК-11, ПК-1, ПК-2</i>), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P7	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, базовые естественнонаучные и математические знания при получении и исследовании наноматериалов	Требования ФГОС (<i>ОК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-14</i>), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 2.2, 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> <i>/</i>
P8	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 (<i>ОК-12, ОК-16, ОК-21. ПК-1, ПК-2, , ПК-5, ПК-6, ПК-7</i>), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P9	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 (<i>ОК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9, ПК-14</i>) , Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 2.2, 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P10	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 (<i>ОК-10, ОК-11, ПК-1, ПК-2, ПК-7, ПК-9</i>), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

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

Физико-технический институт
Направление подготовки – физика
Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Лидер А.М.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Диссертационной работы

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

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ51	Зайкину Алексею Николаевичу

Тема работы:

Проведение исследований проницаемости водорода через циркониевые сплавы в различных состояниях

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.).

Объектом исследования является циркониевый сплав Э110 наводороженный из газовой среды

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Обзор литературы по проникновению и взаимодействию водорода с циркониевыми сплавами, влияющим факторам на водородную проницаемость.;</p> <p>Исследование распределения гидридов по толщине образцов наводороженных из газовой среды;</p> <p>Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»</p> <p>Раздел «Социальная ответственность»</p>
--	--

<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Рыжакина Татьяна Гавриловна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Федорчук Юрий митрофанович</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Обзор литературы</p>	

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

Задание выдал руководитель:

<p>Должность</p>	<p>ФИО</p>	<p>Ученая степень, звание</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>Доцент</p>	<p>Пушилина Наталья Сергеевна</p>	<p>к.ф.-м.н.</p>		

Задание принял к исполнению студент:

<p>Группа</p>	<p>ФИО</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>ОБМ51</p>	<p>Зайкин Алексей Николаевич</p>		

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

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ51	Зайкин Алексей Николаевич

Институт	ФТИ	Кафедра	Общая физика
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика

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

<p>1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i></p>	<p>Исходные данные включают стоимость:</p> <ul style="list-style-type: none"> - исследуемого материала (циркониевый сплав Э110); - покупных материалов для обеспечения нормального технологического процесса (шлифовальная бумага, алмазная паста, спирт); - дополнительных товаров (халаты, перчатки).
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i></p>	<p>Планирование этапов, работ и исполнителей в рамках научного исследования; Определение трудоемкости выполнения работ; Разработка графика проведения научного исследования; Расчет бюджета научно-технического исследования (материальные затраты, заработная плата, дополнительная заработная плата, отчисления во внебюджетные фонды и т.д.).</p>
<p>2. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i></p>	<p>Определение эффективности путем сравнения альтернативных вариантов исследования;</p>

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

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ51	Зайкин А.Н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Зайкин Алексей Николаевич

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика

Тема дипломной работы: Проведение исследований проницаемости водорода через циркониевые сплавы в различных состояниях.

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. *Описание рабочего места на предмет возникновения:*
 - *вредных проявлений факторов производственной среды (для обслуживающего персонала необходимо обеспечить оптимальные, в крайнем случае, допустимые значения метеоусловий на рабочем месте, исключить контакт с вредными, токсичными веществами – бензапирен, фенолы и др., которые могут образовываться в процессе работы установки, обеспечить комфортную освещенность рабочего места, уменьшить до допустимых пределов шум от силового блока плазмореактора, вентиляции, обеспечить безопасные значения электромагнитных полей от силового блока плазмореактора);*
 - *опасных проявлений факторов производственной среды (в связи с присутствием электричества для питания энергоблока плазмореактора и освещенности лаборатории, наличии горючих (СО) и взрывоопасных газов (водород) необходимо предусмотреть, если есть, то перечислить средства коллективной и индивидуальной защиты от электро-, пожаро- и взрывоопасности);*
 - *необходимо предусмотреть мероприятия по предотвращению негативного воздействия на окружающую природную среду используемых энергетических проявлений и образующихся отходов: электромагнитные поля от силового блока плазмореактора, метан, водород, оксид углерода и др. парниковые и токсичные газы, «черновые» листы бумаги, отработанные картриджи, принтеры и др. оргтехника;*
 - *необходимо обеспечить устойчивую работу вашего производственного участка при возникновении чрезвычайных ситуаций, характерных для Сибири – сильные морозы, пурга, человеческий фактор, диверсия (рассмотреть минимум 2 ЧС – 1 природную, 1 техногенную).*

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. *Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:*
 - *а) приводится перечень всех используемых в работе реагентов, их агрегатное состояние, класс опасности (токсичности), механизм воздействия их на организм человека, единицы измерения количества (концентрации); приводится перечень средств коллективной и индивидуальной защиты персонала, а также защиты окружающей среды;*
 - *б) приводятся данные по оптимальным и допустимым значениям микроклимата на рабочем месте, перечисляются методы обеспечения этих значений; приводится 1 из расчетов (расчет освещенности на рабочем месте, расчет потребного воздухообмена на рабочем месте, расчет необходимого времени эвакуации рабочего персонала);*
 - *в) приводятся данные по реальным значениям шума на рабочем месте, разрабатываются или, если уже есть, перечисляются мероприятия по защите персонала от шума, при этом приводятся значения ПДУ, средства коллективной защиты, СИЗ;*
 - *г) приводятся данные по реальным значениям электромагнитных полей на рабочем месте, в том числе от компьютера или процессора, если они используются, перечисляются СКЗ и СИЗ;*
 - *приведение допустимых норм с необходимой размерностью (с ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);*
 - *предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)*

<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производённой среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> – а) приводятся данные по значениям напряжения используемого оборудования, классификация помещения по электробезопасности, допустимые безопасные для человека значения напряжения, тока и заземления (в т.ч. статическое электричество, молниезащита - источники, средства защиты); перечисляются СКЗ и СИЗ; – б) приводится классификация пожароопасности помещений, указывается класс пожароопасности вашего помещения, перечисляются средства пожаробнаружения и принцип их работы, средства пожаротушения, принцип работы, назначение (какие пожары можно тушить, какие – нет), маркировка; пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия).
<p>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).</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – а) Приводятся возможные для Сибири ЧС; Возможные ЧС: морозы, диверсия – разрабатываются превентивные меры по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; <p>разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства (приводится перечень ГОСТов, СНиПов и др. законодательных документов, использованных в своей работе);
<p>Перечень графического материала:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Освещенность на рабочем месте 2) План эвакуации из лаборатории

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	Доктор технических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Зайкин Алексей Николаевич		

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

Институт Физико-технический

Направление подготовки (специальность) Физика

Уровень образования Магистратура

Кафедра Общей физики

Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2015/2017 учебного года)

Форма представления работы:

Диссертационная работа

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

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
15.05.2017 г.	Обзор литературы	30
20.05.2017 г.	Расчеты и аналитика	30
05.06.2017 г.	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
03.06.2017 г.	Социальная ответственность	10
07.06.2017 г.	Приложение на иностранном языке	15

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Пушилина Наталья Сергеевна	к.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ОФ	Лидер Андрей Маркович	к.ф.-м.н.		

Определения

В данной работе используются такие понятия как:

Водород – первый элемент периодической системы элементов; обозначается символом **H**.

Цирконий – элемент побочной подгруппы четвёртой группы пятого периода периодической системы химических элементов. блестящий металл серебристо-серого цвета. Обладает высокой пластичностью, устойчив к коррозии.

Гидрид – соединения водорода с металлами и с имеющими меньшую электроотрицательность, чем водород, неметаллами. Иногда к гидридам причисляют соединения всех элементов с водородом.

Наводороживание – поглощение металлом водорода из газовой фазы либо в процессе коррозии.

Водородное охрупчивание – процесс охрупчивания и разрушения некоторых металлов вследствие воздействия атомарного водорода. Наиболее подвержены водородному охрупчиванию высокопрочные стали, а также сплавы титана и никеля.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 129 с., 35 рис., 6 табл., 59 источников, 1 прил.

Ключевые слова: водород, проницаемость водорода, циркониевый сплав Э110, электрохимическая проницаемость, водородное охрупчивание, коэффициент диффузии, время диффундирования, механические свойства.

Цель работы – проведение исследований проницаемости водорода через циркониевые сплавы в различных состояниях.

В первой главе описаны общие сведения взаимодействия водорода с металлами, такие как проникновение и состояние водорода в металлах. Описано взаимодействие водорода с цирконием, в том числе с образованием гидридов, влияние водорода на физико-механические свойства сплавов циркония.

Во второй главе рассмотрены экспериментальные установки с помощью которых происходит наводороживание металлических образцов: установка STEP, с помощью которой наводороживается образец при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении; установка Gas Reaction Controller, при помощи которой наводороживается образец при высоких температурах и высоком давлении.

В третьей главе представлены результаты проделанной работы по проведению исследований проницаемости водорода через циркониевые сплавы в различных состояниях.

Степень внедрения: результаты работы представлены в статье в рецензируемом издательстве из списка ВАК, в одной российской статье и на международных и всероссийских конференциях и семинарах.

Область применения: производство быстрой оценки различных защитных покрытий и других модификаций поверхности материала.

В четвертом разделе представлен материал, в котором описываются материальные расходы на проделанную работу.

В пятом разделе представлен материал по технике безопасности при работе на оборудовании и расчет воздухообмена в жилых и общественных помещениях.

Содержание

Введение.....	15
1. Общие сведения о взаимодействии водорода с металлами.....	17
1.1. Взаимодействие водорода с металлом	17
1.2 Проницаемость водорода через металлы	18
1.3 Влияние дефектов в объеме материала на проницаемость	21
1.4. Проведение анализа и интерпретация экспериментальных значений эффективных коэффициентов диффузии водорода в металлах	25
1.5. Цирконий : свойства и применение	33
1.6. Облучение импульсным электронным пучком	37
2. Экспериментальные установки для исследования водородной проницаемости через металлические фольги.....	45
2.1. Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения.....	45
2.2. Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения и масс - спектрометрического анализа	48
2.3. Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу при высоком давлении и повышенных температурах	51
3. Исследование диффузионных характеристик водорода в металлических образцах-фольгах на экспериментальных установках	55
3.1. Исследование диффузионных характеристик водорода в образцах циркониевого сплава Э110 электрохимической мембранной методикой.....	55
3.2. Исследование диффузионных характеристик водорода в образцах циркониевого сплава Э110 после облучения импульсным электронным пучком электрохимической мембранной методикой	60
3.3. Разработка газофазной системы для исследования проницаемости водорода через металлические сплавы образцов.....	67
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.	74
4.1. Потенциальные потребители результатов исследования	74
4.2. Анализ конкурентных технических решений	75

4.3. SWOT–анализ	77
4.4. Структура работ в рамках научного исследования	80
4.5. Определение трудоемкости выполнения работ	81
4.6. Разработка графика проведения научного исследования	83
4.7. Расчет материальных затрат научно–технического исследования.....	86
4.8. Основная заработная плата исполнителей темы	87
4.9. Дополнительная заработная плата исполнителей темы.....	89
4.10. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	90
4.11. Накладные расходы.....	90
4.12. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	91
5. Социальная ответственность	93
5.1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды	93
5.1.1. Метеоусловия	94
5.1.2. Вредные вещества.....	95
5.1.3. Производственный шум	98
5.1.3. Освещенность	99
5.2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды	103
5.2.1. Факторы электрической природы	103
5.2.2. Факторы пожарной и взрывоопасной природы	104
5.3. Охрана окружающей среды	106
5.4. Защита в ЧС	106
5.5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности ...	107
5.6. Графические материалы	110
Заключение	111
Список источников	113

Введение

Водород существенно влияет на физико-химические свойства металлов и сплавов. Его проникновение в материалы не удастся исключить, так как водород присутствует в атмосфере и водной среде в большом количестве, также по техническим условиям эксплуатации материалов. Поэтому конструкционные материалы должны обладать необходимыми прочностными и пластическими свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур и давлений, высокой коррозионной стойкостью, стойкостью к водородному охрупчиванию [1,2,3].

Изучение процессов диффузии водорода представляет интерес для различных фундаментальных и прикладных задач. В ядерной промышленности, где такие гидридообразующие материалы, как сплавы циркония [4], различные марки стали [5], титановые сплавы [6] подвергаются наводороживанию и охрупчиванию, необходимо разрабатывать методы защиты от проникновения водорода. Для этого поверхности этих материалов модифицируют различными воздействиями [7] или наносят на них защитные покрытия [8].

Одним из перспективных методов по снижению диффузии водорода в металлах является модификация поверхности образцов импульсным электронным пучком. Облучение импульсным электронным пучком применяется для сглаживания микрорельефа путем оплавления поверхностного слоя деталей, также для поверхностного модифицирования материалов путем импульсной обработки. Изучение данного метода защиты и сравнение эффективности того или иного способа возможно при изучении и сравнении процессов диффузии водорода образцами до модифицирования и после.

Существует три экспериментальных метода для изучения процессов диффузии водорода в металлах и сплавах: исследование проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения;

исследование проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения и масс-спектрометрического анализа; исследование проницаемости через металлическую фольгу при высоком давлении и повышенных температурах.

В этой связи, целью настоящей работы является проведение исследований проницаемости водорода через циркониевые сплавы в различных состояниях. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи: разработка ячейки для исследования проницаемости водорода через образцы при комнатной температуре; разработка системы для исследования проницаемости водорода через образцы при высокой температуре и высоком давлении; проведение экспериментов по проницаемости водорода через образцы циркониевого сплава Э110 до и после модифицирования импульсным электронным пучком.

1. Общие сведения о взаимодействии водорода с металлами

1.1. Взаимодействие водорода с металлом

Водород, диффундирующий в кристаллической решетке металла, способен взаимодействовать с различного рода дефектами, содержащимися в реальных твердых телах [9]. Наличие подобных взаимодействий приводит к изменению значений, определяемых экспериментально, параметров растворения и диффузии, а также к появлению таких аномалий, как изменение формы кинетической кривой, зависимость эффективных коэффициентов диффузии от давления водорода, толщины образца, времени диффузионного эксперимента и т. п. Накопление водорода в дефектах металла вызывает значительное ухудшение эксплуатационных характеристик материала. Накапливаясь в твердых телах, водород изменяет упругие, прочностные и прочие эксплуатационные и физико-химические свойства металлов и сплавов. Локализуясь, и образуя гидридные фазы в местах с повышенной дефектностью, водород вызывает охрупчивание материала [10].

Реальные твердые тела никогда не обладают однородной структурой; обычно они содержат широкий набор дефектов как равновесных (вакансии, междоузлия), так и неравновесных (границы зерен, дислокации, включения инородных фаз и т. п.) [11]. Вследствие чего, при насыщении металлов водородом, приходится учитывать плотность дефектов (точнее, распределение дефектов по толщине образца), энергетические характеристики (глубины потенциальных ям и высоты разделяющих их энергетических барьеров), геометрию и размеры дефектов, их пространственную ориентацию и т. п. Кроме того, микроструктура существенным образом зависит от температуры эксперимента и может изменяться при внешних воздействиях (например, механической деформации) или в ходе твердофазных процессов (например, фазовых переходах). По этой причине следует, учитывая неоднородную структуру

металла, важен тот факт, что водород, растворяющийся в металле, существенным образом изменяет его микроструктуру [12]. Ввиду этого, изучение процессов взаимодействия водорода с несовершенствами структуры металла представляет большой практический интерес.

1.2 Проницаемость водорода через металлы

Электрохимической мембранной методикой легко измерять поток водорода через металлическую мембрану, и благодаря соответствующей техники, охарактеризовать системы водород-металл [13].

Любой металл из периодической системы химических элементов имеет кристаллическую структуру. Атомы водорода могут находиться в решетке твердого тела, как в равновесных междуузлиях, так и в различного рода дефектах. Наличие водорода в дефектах проявляется в сильной связи, вследствие чего его дальнейшая транспортировка по кристаллической структуре сильно затруднена.

На рисунке 1 представлены различные положения атома водорода в кристаллической решетке металлов.

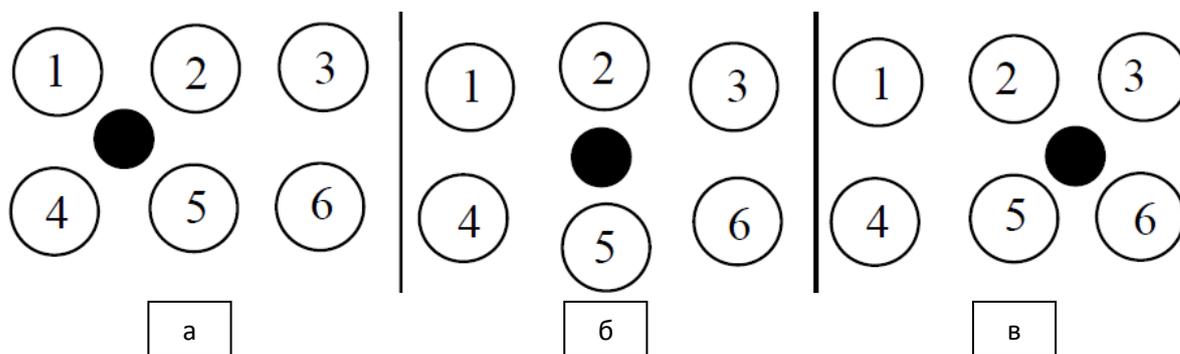


Рисунок 1 – Схематическое изображение положения атома в кристаллической решетке металла при переходе из одного междуузельного положения в другое: а, в – атом находится в равновесном состоянии; б – атом расположен между двумя соседними междуузлиями

На рисунке 1(а) и 1(в) атом водорода находится в равновесном состоянии в двух соседних междоузлиях. На рисунке 1(б) атом водорода расположен между двумя междоузлиями. Перемещение между двумя междоузлиями приводит к диффузии. Для того, чтобы описать наглядно постоянство и законы диффузии используют многие методы, один из которых называется моделью скачков. Атом водорода, находясь в потенциальной яме, находится в стадии колебания определенной частоты ν_0 , при высоте потенциального барьера в 0,1 – 1 эВ, вследствие чего энергии частицы недостаточно для его преодоления. Только небольшая часть частиц сможет преодолеть потенциальный барьер, благодаря передачи им энергии от соседних атомов металла, с частотой перескоков между частицами, определяемой по формуле:

$$\Gamma = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \quad (1)$$

Если вся концентрация водорода, в процессе проницаемости, равномерно распределена по металлу, то перескоки будут уравнивать себя между соседними узлами, и никакого результирующего потока не возникает. В противном случае образуется диффузионный поток в определенном направлении:

$$j_d = j_{12} - j_{21} = \frac{c_1 - c_2}{2} \cdot \nu_0 \cdot \lambda \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (2)$$

$$\frac{c_1 - c_2}{\lambda} = -\frac{dc}{dx}, \quad (3)$$

$$J_d = -D \frac{dc}{dx}. \quad (4)$$

Выражение (4) является первым законом Фика для диффузионного потока. Но данный закон не является идеальным уравнением, при наличии градиента температуры, оказывающего действие на характер движения атома, влияя на окончательное выражение определения диффузионного потока.

Еще один фактор, влияющий на проницаемость, и соответственно диффузионный поток атомов, через твердотельные перегородки является шероховатость поверхности. Обычно, проделывая подобные эксперименты, исследуемые образцы проходят процесс очистки и полировки поверхностей. Тем не менее, шероховатость исследуемого образца исключить абсолютно практически невозможно. Математическое описание проницаемости через мембраны обычно основывается на решении одномерной задачи диффузии с граничными условиями, учитывающими процессы абсорбции и десорбции. Шероховатость можно учесть, если ввести параметр $s = A/A_0$, где A действительная площадь поверхности мембраны, A_0 – геометрическая площадь поверхности. В этом случае σ является коэффициентом пропорциональности, который увеличивает абсорбцию и десорбцию. Поэтому для вычисления скоростей абсорбции и десорбции нужно взять произведения (σk_a) и (σk_r) .

Не учитывая выше перечисленные факторы, воздействующие на диффузионный поток, классическая методика на проницаемость водорода, осуществляется на любой металлической тонкой мембране, толщиной L , помещенной между двумя независимыми электрохимическими ячейками. Водород осаждается на входной стороне ($x = 0$), диффундирует через мембрану и немедленно окисляется на выходной стороне ($x = L$).

Процесс протекание диффузии устанавливаются на передней стороне мембраны, где концентрация водорода C_0 должна быть постоянна. Основная проблема состоит в присутствии оксидного слоя на задней стороне мембраны. Стабильность оксидного слоя может контролировать протекание диффузии, а также оказывать последствия на экспериментальные результаты [14–16]. Это может быть четко продемонстрировано с использованием методов конечных элементов для моделирования диффузии [17]. То есть, кривые диффузии соответствуют в многослойной системе двум различным материалам и их собственным коэффициентам диффузии D . Законы Фика

описывают диффузию в многослойной системе при условии, что диффузия является однонаправленной (протекает в одном направлении):

$$j(x, t) = -D_{app} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6)$$

В случае, когда концентрация водорода в приповерхностном слое должна быть постоянной [18], процесс диффузии описывается уравнением (7):

$$-\frac{(2n+1)^2}{4\tau} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau). \quad (7)$$

Выражения (8) и (9) из законов Фика используются для моделирования явления диффузии, когда концентрация водорода должна быть постоянной на входной стороне $C = C_0$ и равна нулю на выходе $C = 0$.

$$j = j_{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right), \text{ где } \tau = D_{app} t / L^2 < 0,3 \quad (8)$$

$$j = j_{\infty} (1 - 2 \exp(-\pi^2 \tau)), \text{ где } \tau = D_{app} t / L^2 > 0,2 \quad (9)$$

1.3 Влияние дефектов в объеме материала на проницаемость

Практически любая кристаллическая решетка металла не бывает идеальной, имеет в своем объеме разнообразные дефекты кристаллической структуры, которые оказывают влияние на перенос водорода через перегородки. Дефекты могут служить центрами захвата атомов. Нередко такие дефекты в литературе [11] описываются, как «ловушки». Такими дефектами могут быть вакансии, а также их различные скопления, дислокации и дислокационные петли, границы зерен и фазовых выделений. Если дефектами являются поры, то водород в порах может накапливаться также в виде газа. Традиционный подход к описанию влияния дефектов на проницаемость заключается в том, что дефекты рассматриваются как центры захвата диффундирующих атомов, что приводит к накоплению водорода в

них и замедлению его проникновения через перегородку. Примеры некоторых дефектов представлены на рисунке 2, 3.

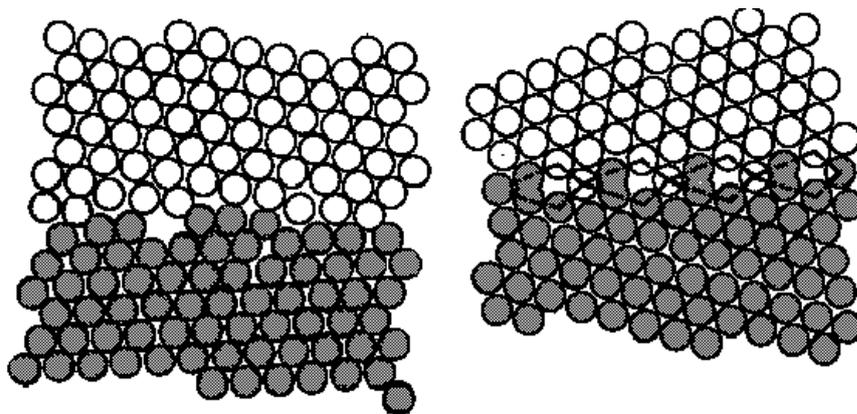


Рисунок 2 – Пустоты в кристаллической структуре на пересечении границ зерен

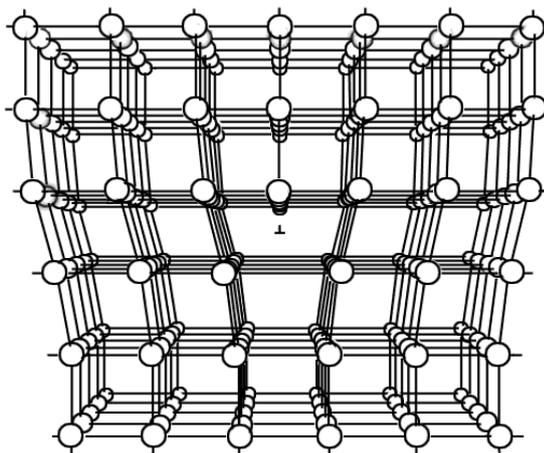


Рисунок 3 – Линия дислокации в кристаллической структуре

Процесс захвата дефектами кристаллической решетки водорода осуществляется, если потенциальная энергия атома водорода вблизи дефекта меньше, чем в обычном междоузельном положении. Переход атомов водорода между нормальными положениями в металле характеризуется энергией активации для диффузии E_d . Разница между энергией атома в нормальном положении и в дефекте E_b называется энергией связи атома водорода в дефекте. При переходе атома в металле происходит его сопряжение с необходимостью преодоления некоего потенциального барьера. Величина барьера для перехода из нормального положения в

решетке в дефект неизвестна. Зачастую предполагают, что величина этого барьера равна энергии активации диффузионного процесса. Барьер для выхода атома из дефекта называемый энергией освобождения из дефекта. Он равен сумме энергии связи в дефекте и энергии активации для диффузии $E_t = E_b + E_d$.

При взаимодействии атомов водорода с дефектами кристаллической структуры, необходимо учитывать, что атомы водорода могут, как оставаться в дефектах, так и транспортироваться в их междоузлия. Вследствие чего, в металлической мембране следует учитывать два потока: захват в дефекты и освобождение из дефектов. Соответственно потоки будут зависеть, как от диффузионной подвижности водорода, так и от концентрации захваченных (связанных) атомов водорода.

Для определения концентрации водорода в дефектах, используются две эквивалентные записи:

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi RD \left((n_t - c_t) \cdot c - c_t n_q \right), \quad (10)$$

где c – концентрация свободного водорода в междоузлиях;

c_t – концентрация связанного водорода в ловушках;

$n_t = z \cdot n_a$ – концентрация ловушек в металле;

z – доля ловушек по отношению к концентрации атомов металла n_a ;

R – радиус захвата водорода в ловушку.

$$n_q = \mu \cdot n_a \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right). \quad (11)$$

Вдобавок к различным дефектам кристаллической структуры, металлические материалы часто содержат поры, которые имеют, как технологическое происхождение, так и могут образовываться в результате различного, например, радиационного, воздействия на материал. Содержание пор в материале может достигать до десятков процентов от всего объема материала. Соответственно, наличие этих пор также оказывает свое воздействие на способность металлической мембраны накапливать и

пропускать атомы водорода. Схематическое изображение пор в мембране представлено на рисунке 4.

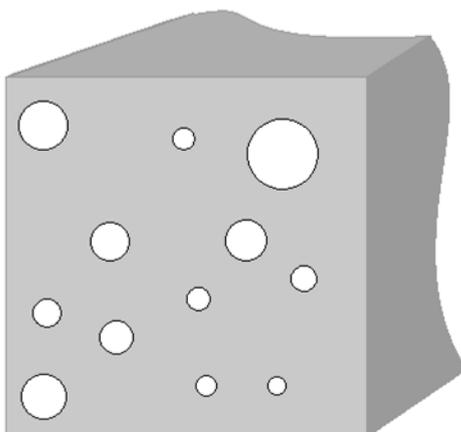


Рисунок 4 – Поперечное сечение пористой мембраны

Атом водорода, соприкоснувшийся с поверхностью поры, может взаимодействовать с другим атомом водорода и десорбировать внутрь полости, где будет накапливаться в виде молекулярного газа. Количество газа в полости будет определяться двумя потоками через ее поверхность: потоком десорбции из материала в полость и потоком абсорбции из полости в материал. Десорбционный поток из материала в полость равен $J_p^{\text{des}} = K_r n^2$, где K_r – коэффициент рекомбинации, n – объемная концентрация водорода на границе раздела между порой и материалом.

Концентрация водорода в поре, при определенном ее давлении, вычисляется по следующей формуле:

$$n = \frac{p}{kT} \quad (12)$$

Таким образом, количество водорода, накопленного в порах, обратно пропорционально температуре и прямо пропорционально давлению на входной стороне и величине пористости.

1.4. Проведение анализа и интерпретация экспериментальных значений эффективных коэффициентов диффузии водорода в металлах

На сегодняшний момент накоплено достаточное количество экспериментальных данных о внедрении и дальнейшем диффундировании атомов водорода в металлах, полученных в течение большого промежутка времени. Однако анализ и сопоставление полученных значений и давно установленных зависимостей, законов, выведенных многими учеными, затруднителен, в результате некоторого ряда факторов, влияющих на получение экспериментальных данных, таких как качество и подход подготовки экспериментальных образцов, температура проведения эксперимента, различные методики и подход к эксперименту, в частности результаты низкотемпературных исследований (при температуре постановки экспериментов меньше 100°C) и т.д. [20].

Внедрение атомов водорода в металл (водородопроницаемость) связано некой зависимостью с эффективным диффузионным коэффициентом и концентрацией водорода: $P \sim D \cdot C$. Большое количество фактических данных подтверждает, что водородопроницаемость есть величина структурно нечувствительная, вследствие различных несовершенств кристаллической структуры, влияющих на значение коэффициента диффузии и концентрацию водорода.

Любой экспериментальный процесс диффузии не проходит в один этап, а сама диффузионная реакция является лишь одной из стадий данного процесса. Кинетика диффузионного процесса определяется принципами переноса вещества, а все процессы носят диффузионный характер.

Значения явного коэффициента диффузии D_{app} может быть определено, если мы рассматриваем систему (Me + окисный слой) как образец гомогенного элемента. Законы Фика описывают диффузию в многослойной системе при условии, что диффузия является однонаправленной (протекает в одном направлении) [41]:

$$j(x, t) = -D_{app} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (14)$$

Явный коэффициент диффузии водорода может быть рассчитан, используя математическое соотношение, полученное из решения уравнений Фика:

$$D_{app} = \frac{L^2}{Mt}, \quad (15)$$

где L – толщина образца;

M – постоянная, зависящая от времени t .

Зависимость явного коэффициента диффузии от температуры в простейшем случае выражается законом Аррениуса [41]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (16)$$

где D_0 – коэффициент диффузии;

E_a – работа выхода;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

На основании формулы (16) собран довольно большой экспериментальный материал, но благодаря такому широкому объему работ, прослеживаются некие расхождения в тех или иных параметрах, в частности при исследованиях при комнатной температуре. Если исключить эти расхождения в получении экспериментальных данных от большинства авторов, и усреднить полученные результаты, то выражение для коэффициента диффузии можно записать как:

$$D = 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad (17)$$

Для того, чтобы рассчитать минимальное количество энергии, которое требуется сообщить системе чтобы произошла реакция, необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{A} \right), \quad (18)$$

где k – константа скорости реакции;

A – фактор частоты для реакции;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура в кельвинах.

Еще одно выражение для расчета явного коэффициента диффузии описывается соотношением Эйнштейна, которое связывает подвижность всех молекул с диффузионным коэффициентом и температурой:

$$D = \mu_p k_B T, \quad (19)$$

где D – коэффициент диффузии;

μ_p – подвижность частиц;

k_B – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Величина подвижности μ_p определяется благодаря следующему выражению:

$$\mu_p = V/F, \quad (20)$$

где V – стационарная скорость перемещения в среде частицы;

F – сила.

Это уравнение является частным следствием флуктуационно-диссипационной теоремы, где используется формулу Стокса для определения величины подвижности:

$$F = 6\pi\eta rV, \quad (21)$$

где η – вязкость жидкости;

r – радиус частицы;

V – стационарная скорость перемещения в среде частицы под воздействием некоторой силы F .

Учитывая все выше сказанное, получаем следующее соотношение для определения явного коэффициента диффузии:

$$D = \frac{Tk_B}{6\pi\eta r}. \quad (22)$$

Также, коэффициент диффузии можно определить из формулы:

$$D = 1/3 v_{cp} \lambda, \quad (23)$$

где v_{cp} – средняя арифметическая скорость молекул, определяемая соотношением:

$$v_{cp} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}}, \quad (24)$$

а λ – средняя длина свободного пробега молекул, определяемая по формуле:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}; \quad p = nkT; \quad n = \frac{p}{kT}. \quad (25)$$

Тогда можно записать следующее соотношение:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}. \quad (26)$$

Учитывая соотношения (22–26), получаем выражения для определения коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}. \quad (27)$$

Если исследуемый образец – мембрана находится в равновесии, то приповерхностная концентрации C_{0app} (ppm вес) может быть определена следующим соотношением:

$$C_{app} = \frac{j_{\infty} \cdot L}{FD_{app}} \cdot \frac{M_H}{\rho_{Fe}} \cdot 10^6, \quad (28)$$

где j_{∞} – является стационарной скоростью проникновения (А / м);

L – толщина мембраны (м);

D_{app} – явный коэффициент диффузии (м² / с);

F – постоянная Фарадея (96 485 С / моль);

M_H – молярная масса водорода (1г/моль);

ρ_{Fe} – плотность железа ($7.87 \cdot 10^6$ г/м³).

Используя закон Фика (16), можно получить выражение для определения коэффициента диффузии, путем экспериментального определения стационарного потока водорода за время t через плоскую металлическую фольгу толщиной h :

$$D = mh/S\Delta Ct, \quad (29)$$

где m – количество продиффундировавшего водорода через площадь S ;
 C – разность концентраций на поверхностях мембраны.

Но так, как концентрацию водорода практическим методом определить довольно сложно, более простое выражение для определения коэффициента диффузии можно записать в следующем виде, основываясь на использовании формулы Бэррера [21]:

$$D = h^2/(6t_3), \quad (30)$$

где h – толщина исследуемого образца;

t_3 – время диффундирования;

b – коэффициент взаимодействия водорода с металлом, выбранный исходя из диффузионных переходов.

В экспериментальных работах по определению коэффициента диффузии водорода через стальную мембрану в электролитической ячейке, использовали соотношение 13. При протекании постоянного тока через электролит, происходит выделение ионов водорода на металлической мембране и осаждение кислотного остатка на аноде, т.е. ионы водорода осаждаются на входной стороне исследуемой стальной мембраны (катодная сторона). Процесс электрохимического проникновения водорода осуществлялся в растворе 4,5 % H_2SO_4 с добавлением 2,5 % родонита аммония NH_4CNS (для стимуляции наводороживания) при токах поляризации $J_k = 60 \text{ А/м}^2$, и при комнатной температуре (293 К). Экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения эффективных коэффициентов диффузии водорода в исследуемых сталях

Марка стали	t_3	$D \cdot 10^{-6}, \text{ см}^2/\text{с}$
20ХГ2Ц	640	5,86
23Х2Г2Т	710	5,28
20ГС2	830	4,52
30ХГСА	977	3,84

Для того, чтобы проанализировать полученные результаты, воспользовались формулой Аррениуса [42]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (31)$$

На основе данной формулы, приведенной выше (31), накоплено достаточно статистических данных для сталей, но при этом существуют некие расхождения в полученных экспериментальных данных. Если из всех предоставленных значений исключить резко отличающиеся данные, то можно рассчитать предэкспоненциальный коэффициент диффузии для выражения (14) и получить следующее соотношение [22]:

$$D = 10^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{см}^2 / \text{с}]. \quad (32)$$

Используя соотношение (32), определили коэффициент диффузии водорода, равный $D = 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Сопоставляя полученные экспериментальные значения эффективных коэффициентов диффузии водорода в стальной мембране и теоретические значения коэффициентов диффузии водорода, можно сделать вывод, что значения неплохо согласуются, и экспериментальные значения эффективных коэффициентов диффузии могут быть использованы в последующих работах.

В экспериментальных работах по определению коэффициента диффузии водорода через мембрану титана, установлено, что при повышенных температурах, диффундирование водорода вглубь материала протекает при больших скоростях. Основываясь на полученных экспериментальных данных, эффективный коэффициент диффузии водорода в α -титане при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ равен $D = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [23]. Столь

высокий коэффициент диффузии водорода базируется на первичном диффундирование водорода через трещины, зазоры, межзерновое пространство и другие дефекты кристаллической структуры титана [24]. Также существует достаточно других работ по определению коэффициента диффузии водорода в титане при невысоких температурах. В таблице 2 приведены сравнительные исследования эффективного коэффициента диффузии водорода в крупно- и субмикрорекристаллическом титане методом сопряжения электролитической ячейки с вакуумной камерой через металлическую мембрану [25].

Таблица 2 – Значения эффективных коэффициентов диффузии водорода в крупно- и субмикрорекристаллическом титане (температура 323 К)

Титан	Толщина образца	$D \cdot 10^{-10}, \text{ см}^2/\text{с}$
КК	–	4,2 [20]
КК	48	3,2
СМС	50	1,0
СМК после отжига при 573 К, 1 час	40	1,4

Разница полученных экспериментальных значений коэффициента диффузии водорода в титане в КК- и СМС-состояниях может определяться как разной плотностью дефектов, так и толщиной, и составом окисной пленки на поверхности образца, количеством азота и кислорода, растворенного в объеме исследуемых образцов. При электрохимической поляризации, ионы водорода осаждаются на катодной стороне в приповерхностной области, образуя тонкий гидридный слой, и в дальнейшем медленно диффундируют вглубь материала [27-30].

В других экспериментальных работах по определению коэффициента диффузии водорода через фольгу титана при комнатной температуре выявлено, что водород имеет низкую скорость внедрения, вследствие присутствия на поверхности экспериментальной фольги окисной пленки,

препятствующей проникновению атомов водорода. Так, основываясь на полученных данных, коэффициента диффузии водорода α -титане при температуре 293 К равен $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ [26].

В экспериментальных работах по определению коэффициента диффузии водорода в циркониевых сплавах, установлено, что при повышенных температурах, диффундирование водорода вглубь материала протекает с большей интенсивностью. Основываясь на полученных экспериментальных данных, эффективный коэффициент диффузии водорода в цирконии при температуре 1811 К равен $D = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ [31]. Также существует достаточно других работ по определению коэффициента водорода в циркониевых сплавах при температурах, близких к комнатной, с использованием послойного спектрального анализа, путем поступления водорода в образец в процессе травления. В таблице 3 приведены сравнительные исследования эффективного коэффициента диффузии водорода в циркониевых сплавах методом травления в растворе 1 (45 мл $\text{HNO}_3 + 45\text{мл H}_2\text{O} + 10 \text{ мл HF}$) и в растворе 2 (30 мл $\text{HNO}_3 + 30\text{мл H}_2\text{O} + 30 \text{ мл H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ мл HF}$) [43].

Таблица 3 – Значения эффективных коэффициентов диффузии водорода в циркониевых сплавах

Экспериментальные значения коэффициента диффузии водорода			
Сплав	Номер травителя	Температура травления, К	$D \cdot 10^{-9}, \text{ см}^2/\text{с}$
Zr–2,5% Nb–0,5% Cu–0,1% O (сплав 1)	1	303–313	19,0
	2		18,1
Zr–2,5% Nb (сплав 2)	1	313–323	9,3
	2		10,3
Литературные значения коэффициента диффузии водорода [43]			
Сплав	–	Температура, К	$D \cdot 10^{-9}, \text{ см}^2/\text{с}$
Zr–2,5% Nb–0,5%	–	303	11,9

Cu–0,1% O (сплав 1)		313	22,0
Zr–2,5% Nb (сплав 2)	–	313	8,2
		323	11,9

Для циркониевых сплавов, основой которых является α -фаза полученные коэффициенты диффузии совпадают с литературными данными для α -циркония.

1.5. Цирконий: свойства и применение

До начала 50-х годов XX века циркониевые сплавы изучались мало и почти не применялись, а полученную информацию об их свойствах в то время можно было считать не достоверной из-за использования в исследованиях недостаточно чистого циркония, а также из-за отсутствия совершенных методов для приготовления сплавов. Ситуация изменилась вначале 50-х годов, когда был получен цирконий, очищенный от примесей гафния. Исследования показали, что полученный металл имеет малое поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов. Совместно с другими благоприятными свойствами это позволило рассматривать цирконий как перспективный материал для изготовления конструкций для ядерных реакторов. Но, как показали первые исследования, из-за нестабильной коррозионной стойкости нелегированного циркония в нагретой воде, использовать его для конструкций ядерных реакторов было не целесообразно. Это обстоятельство положило начало к интенсивным исследованиям циркониевых сплавов. В результате чего были разработаны промышленные сплавы, которые стали широко использоваться в ядерной энергетике [33,34].

Сплавы циркония являются основой конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах. По совокупности

своих ядерных и технологических свойств цирконий является одним из лучших материалов для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), каналов, кассет, дистанционных решетках и др. Наибольшее применение циркониевые сплавы нашли в реакторах с пароводяным теплоносителем. Циркониевые сплавы имеют такие характеристики как, хорошая пластичность, малое поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, высокая прочность и стабильная коррозионная стойкость в агрессивных средах, таких как вода, пар и другие [35, 36].

Технологии получения циркония и его сплавов являются очень сложными и требуют специального подхода, начиная от стадии очистки хлоридов или фторидов циркония до выплавки слитков циркония или его сплавов. Поскольку цирконий является весьма активным металлом, то его плавка без загрязнения кислородом, азотом и материалом тигля представляет собой сложную задачу [35].

Для легирования циркониевых сплавов используются такие химические элементы, как ниобий, олово, железо, хром, никель, медь и молибден, процентная доля которых составляет до 2 – 3% (в сумме). Практическое применение исследованных циркониевых сплавов нашли лишь не многие. Одним из таких сплавов является получивший широкое распространение американский сплав циркалой-2, который содержит 1,5 % олова, 0,1% железа, 0,1% хрома, 0,05% никеля и не более 0,01% азота). Также используется сплав циркалой-4, который содержит 0,007 % никеля, содержание остальных элементов такое, как и у сплава циркалой-2. Изначально сплав циркалой-2 разрабатывался для первой американской атомной подводной лодки «Наутилус» и использовался для оболочек ТВЭЛов реактора. Затем сплав нашёл применение и в других энергетических реакторах атомных станций, которые работают в воде и пароводяных смесях в температурном диапазоне 250 – 300 °С. В СССР были разработаны оригинальные сплавы, которые не содержат олова, такие как $Zr1\%Nb$ и

Zr2,5%Nb, содержащие 1 и 2,5% ниобия соответственно. Сплав Zr1%Nb впервые был применен в атомном ледоколе «Ленин» для ТВЭЛов реактора, а сплав Zr2,5%Nb – для кассет реактора Ново-Воронежской АЭС. В середине 70-х эти сплавы стали использоваться в большинстве атомных электростанций для оболочек ТВЭЛов, кассет и каналов реакторов. Кроме того, сплав Zr2,5%Nb применяется в реакторах в Канаде. Сплав Zr2,5%Nb в отличие от сплава типа циркалой имеет меньшую склонность к наводороживанию, обладает высокой прочностью и высоким сопротивлением ползучести. Несмотря на высокую температуру плавления циркония (1852 °С), его сплавы не отличаются высокой жаропрочностью и пригодны для работы в агрессивных средах при температуре не выше 400 °С. При увеличении температуры происходит снижение прочности и сильное окисление сплавов, которое приводит к снижению пластичности и вызывает охрупчивание в результате наводороживания. Механические свойства циркониевых сплавов зависят от структурного состояния, которое обусловлено термической и деформационной обработкой [37, 38].

Цирконий имеет две кристаллические модификации: α -форма с гексагональной плотноупакованной решёткой с размерами $a = 3,228 \text{ \AA}$; $c = 5,120 \text{ \AA}$ и β -форма с кубической объёмноцентрированной решёткой размером $a = 3,61 \text{ \AA}$. Переход из β -фазы в α -фазу происходит при температуре 862 °С. Цирконий α -фазы имеет следующие параметры: температура плавления $1825 \pm 10 \text{ °С}$; плотность $6,45 \text{ г/см}^3$ (при температуре 20 °С); температура кипения $3580 - 3700 \text{ °С}$; удельная теплоёмкость $0,291 \text{ кДж/(кг*К)}$ (при температуре 25 – 100 °С); температурный коэффициент линейного расширения $6,9 \cdot 10^{-6}$ (при температуре 20 – 400 °С); удельное электросопротивление $44,1 \text{ мкОм*см}$ (при температуре 20 °С); температура при переходе в состояние сверхпроводимости 0,7 К; предел прочности циркония при растяжении 253 Мн/м^2 (при $25,3 \text{ кгс/мм}^2$); твёрдость по Бринеллю $640 - 670 \text{ Мн/м}^2$ (при $64 - 67 \text{ кгс/мм}^2$); модуль упругости 97 ГН/м^2 (9700 кгс /мм^2) (при температуре 20

°С). На твёрдость очень сильно влияет содержание кислорода, так при концентрации более 0,2 % кислорода, цирконий не поддаётся холодной обработке давлением. Цирконий является парамагнетиком, его удельная магнитная восприимчивость повышается при нагревании, так при температуре 73 °С она равна $1,28 \cdot 10^{-6}$, а при температуре 327 °С равна $1,41 \cdot 10^{-6}$. Цирконий имеет сечение захвата тепловых нейтронов равное $(0,18 \pm 0,004) \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$, это значение увеличивается с примесью гафния. Чистый цирконий пластичен, и он хорошо поддаётся горячей и холодной обработке, например, прокатке, ковке или штамповке. Наличие в цирконии растворённого кислорода, азота, водорода и углерода (или их соединений) вызывает охрупчивание.

Атом циркония имеет внешнюю электронную конфигурацию $4d^2 5s^2$. Степень окисления характерная для циркония составляет степень окисления +4. Более низкие степени окисления для циркония +2 и +3 известны только в его соединениях с бромом, хлором, и йодом. Компактный цирконий начинает медленно окисляться в температурном диапазоне (200 ÷ 400) °С, при этом он покрывается плёнкой циркония двуокиси ZrO_2 ; выше 800 °С он хорошо взаимодействует с кислородом воздуха. Цирконий хорошо поглощает водород уже при температуре 300 °С, при этом образуются твёрдый раствор и гидриды ZrH и ZrH_2 . В диапазоне температур от 1200 до 1300 °С в вакууме гидриды распадаются, и из металла может быть удален весь водород. С азотом цирконий образует нитрид ZrN при температуре от 700 до 800 °С. С углеродом цирконий образует карбид ZrC при температуре выше 900 °С. Карбид и нитрид циркония это тугоплавкие твёрдые соединения. С фтором цирконий вступает в реакцию при обычной температуре, а с йодом, бромом и хлором при температуре начиная от 200 °С, при этом образуются высшие галогениды ZrHal_4 (где Hal – галоген). В воде и водяных парах цирконий устойчив до температуры 300 °С, он не реагирует с серной и соляной кислотами (до 50 %), а также с растворами щелочей. Цирконий является

единственным металлом, стойким в щелочах, содержащих аммиак. С царской водкой и азотной кислотой он взаимодействует при температуре выше 100 °С. Цирконий растворяется в плавиковой и горячей концентрированной серной кислотах (выше 50 %). Из кислых растворов циркония выделяются соли соответствующих кислот разного состава, который зависит от концентрации кислот. Например, из концентрированных сернокислых растворов выделяется кристаллогидрат $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; а из разбавленных растворов осаждаются сульфаты, которые имеют общую формулу: $xZrO_2 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O$ (где $x: y > 1$). При температуре от 800 до 900 °С сульфаты циркония полностью разлагаются и образуют двуокиси циркония [39].

В работе [9] проводились исследования для сплава циркония Э110 (циркониевый сплав Э110, содержащий 1% ^{41}Nb). Было установлено, что циркониевым сплавам свойственно большое многообразие фазовых и структурных изменений, обусловленное полиморфным $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращением и возможностью образования ряда нестабильных фаз. Структурные исследования сплава циркония показали, что его микроструктура состоит из пластин α -фазы, между которыми расположены прослойки ниобиевой β -фазы, а также прослоек α -фазы, расположенных по границам β -зерен. Исходные зерна β -фазы очень крупные и имеют весьма большой разброс по размерам от единиц до десятков миллиметров [35, 40].

1.6. Облучение импульсным электронным пучком

В настоящее время модифицирование поверхности импульсным электронным пучком является очень перспективным методом обработки поверхности конструкционных материалов. Импульсный электронный пучок повышает такие эксплуатационные характеристики, как износостойкость, усталостная прочность при длительных циклических нагрузках, коррозионная и эрозионная стойкости [41, 42, 44].

При взаимодействии концентрированных потоков электронов с поверхностью твердого тела имеет место целый комплекс процессов: высокоскоростной нагрев, оплавление, испарение, выброс плазмы и нейтральных частиц с поверхностного слоя, генерация динамических напряжений в твердом теле, распространение ударных волн, перенос и перераспределение вакансий и примесей [44].

В работе [41] представлены результаты исследований влияния воздействия импульсным электронным пучком на поглощение водорода и изменение физико-химических свойств сплава циркония Э110.

Для исследования были изготовлены прямоугольные плоские образцы сплава циркония марки Э110 размерами 20×20 мм, вырезанные из листа толщиной 0,7 мм. Образцы были подвергнуты механической полировке.

Облучение поверхности импульсным электронным пучком производили на установке сконструированной и созданной в ИСЭ СО РАН, г. Томск. Облучение осуществляли как с одной стороны образца, так и с двух сторон. При этом, локальная температура нагрева поверхностного слоя циркониевого сплава превышала температуру плавления. Для исследования были выбраны три режима облучения, отличающиеся плотностью энергии в электронном пучке – 15, 18 и 20 Дж/см² соответственно. Плотность тока пучка варьировалась от 10 до 50 А/см². Энергия электронов составляла 18 кэВ, каждый образец облучали тремя импульсами длительностью 50 мкс. Диаметр электронного пучка – 30 мм.

После облучения часть образцов электролитически наводороживали в 0,1М растворе серной кислоты в течении 24 часов при плотности тока 0,5 А/см².

Исследования показали, что электронно-лучевая обработка приводит к высокоскоростному плавлению ($10^8 - 10^{10}$ К/с) и последующей кристаллизации поверхностного слоя толщиной 2 – 5 мкм. В результате быстрой кристаллизации (со скоростью около 10^7 К/с) поверхность

приобретает зеркальный блеск. После облучения на поверхности выделяются границы зерен, размер которых колеблется от 2 до 10 мкм. Внутри зерен образуется нерегулярная складчатая структура, включающая игольчатые образования. Зерна равномерно распределены вдоль поверхности сплава. Для дозы облучения 15 Дж/см^2 на поверхности встречаются зерна размером около 2 мкм. С ростом дозы облучения размер зерен увеличивается. Так, при дозе 20 Дж/см^2 зерен размером меньше 5 мкм уже не встречается. В процессе импульсной электронной обработки происходит нагрев до температуры плавления и быстрое охлаждение тонкой приповерхностной области металла, что ведет к снижению величины термоэд и, соответственно, электронной плотности металла.

Измерения микротвердости показали, что после облучения наблюдается поверхностное упрочнение для всех образцов. Так, микротвердость в исходном состоянии составляет 750 МПа, а максимальное значение микротвердости после облучения при режиме 20 Дж/см^2 – 1300 МПа.

Установлено, что при облучении образца можно выделить три области, отличающиеся различным рельефом поверхности: центральная область пучка, примыкающая к ней область периферии пучка и необлученная область. В центральной области при дозе облучения 15 Дж/см^2 образуется гладкая поверхность, сохранившая следы плавления. Периферийная область имеет большую шероховатость, чем центр пучка. На ней присутствует пленка, окраска которой свидетельствует о высоком градиенте температур между областью облучения и исходным материалом (цвета побежалости).

На анализаторе фирмы LECO исследовано влияние облучения электронным пучком на объемное накопление водорода в сплаве циркония Э110 для трех режимов облучения. Было установлено, что концентрация водорода в образцах, обработанных электронным пучком в режимах 15 и 20 Дж/см^2 , ниже в 1,7 раза, а для режима 18 Дж/см^2 - в 2,5 – 3 раза по

сравнению с исходным материалом, насыщенном водородом. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что облучение электронным пучком формирует на поверхности слой, задерживающий проникновение водорода в материал при данных временах исследований [41].

В работе [42] были исследованы свойства и структурное состояние поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком, затем насыщенного водородом. Для исследования использовались образцы сплава циркония Э110. Модифицирование поверхности импульсным электронным пучком производили тремя импульсами длительностью 50 мкс при плотности энергии 15 – 25 Дж/см², плотность тока составила (10 – 50) А/см², энергия электронов 18 кэВ. Было установлено, что в исходном состоянии на поверхности циркониевого сплава зерна размером 5 – 8 мкм распределены равномерно. Установлено, что температура на поверхности циркония во время облучения достигает значения, превышающего температуру плавления (2130 К). Глубина расплавленного слоя не превышает 8 мкм. Модифицирование импульсным электронным пучком обусловлено образованием жидкой фазы и ее последующим затвердеванием. Структурные изменения наблюдаются на глубине до 40 мкм. Параметры новой кристаллической решетки определяются скоростью затвердевания жидкой фазы. С увеличением глубины скорость затвердевания падает. Скорость может достигать достаточно высоких значений ($10^7 - 10^8$ К/с), в связи с этим размеры образующихся кристаллов после облучения становятся меньше, чем до облучения. Поэтому после облучения увеличивается твердость поверхности. После облучения уменьшается шероховатость поверхности, ее численное значение равно 0,1 мкм, что на 30 % меньше исходных образцов.

Увеличение плотности энергии приводит к структурированию поверхности и появлению на ней кристаллов в виде шестиугольников с размером грани около 6 – 7 мкм.

Для определения толщины модифицированного слоя подготавливались поперечные шлифы образцов. Для плотности энергии 18 Дж/см² толщина слоя составляет около 10 мкм.

С увеличением дефектов электронная плотность и значение термоэдс снижаются. Для исходного образца термоэдс составляет 0,65 мВ, а после облучения при плотности энергии 18 и 20 Дж/см² становится равным 0,47 мВ. Это явление объясняют возникновением внутренних напряжений, связанных с неравномерным нагревом и остыванием поверхности металла.

Изменение микротвердости поверхности в зависимости от плотности внесенной энергии характеризуется линейным ростом твердости с увеличением плотности энергии. Твердость исходных образцов составила около 1300 МПа, а после облучения при плотности энергии 20 Дж/см² она возросла до 1960 МПа, что на 40 % превышает первоначальное значение. Это объясняется влиянием закалки в результате быстрого охлаждения расплавленного слоя, а также сглаживанием рельефа поверхности.

Величина предела прочности и относительное удлинение для исходного состояния составляет 400 МПа и 34 % соответственно. Модифицирование поверхности приводит к увеличению предела прочности до 450 МПа и практически не влияет на пластичность (33 %).

Установлено, что модифицирование циркониевого сплава приводит к снижению количества водорода, проникающего в объем сплава, по сравнению с исходным образцом. Концентрация водорода, проникающего при электролитическом насыщении в облученный образец при плотности энергии 15 и 20 Дж/см², ниже в 1,7 раза по сравнению с исходным образцом. А при плотности энергии 18 Дж/см² ниже в 2,5 – 3 раза. Содержание водорода в исходном материале после насыщения из газовой фазы составило 0,019 масс.%, а в модифицированном образце 0,004 масс.% [42].

Влияние качества поверхности на эксплуатационные характеристики были исследованы многими учеными. Так в работе [45] приведены

экспериментальные данные по распределению твердости в поверхностном слое титанового сплава TA15. Использовались следующие параметры импульсного электронного пучка: длительность импульса составила 15 мкс, количество импульсов $N = 3$, кинетическая энергия $E = 10 - 40$ кэВ и плотность энергии $E_S = 15$ Дж/см². Показано, что при модифицировании поверхности импульсным электронным пучком в сечении формируются три зоны: расплавленный слой, нагретый слой и подложка.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в образцах, модифицированных электронным пучком, размер зерна составил около 168 нм, в то время как для не модифицированных образцов размер зерна около 310 нм. Чем мельче зерно, тем больше твердость поверхности. Таким образом, после модифицирования твердость поверхности образцов увеличивается. Измерение твердости модифицированных образцов показало, что твердость подложки составляет около 4,62 ГПа, а твердость поверхностного слоя составляет около 7,11 ГПа, что на 53 % больше [45].

В работе [30] приведено исследование зависимости шероховатости и твердости поверхности титанового сплава марки TA2 от параметров модифицирования поверхности импульсным электронным пучком.

Шероховатость поверхности становится меньше после облучения импульсным электронным пучком, по сравнению с не модифицированным материалом, но при увеличении числа импульсов пучка (16) или плотности энергии (30 Дж/см²) шероховатость начинает увеличиваться. Причиной того, что шероховатость поверхности увеличивается с увеличением параметров пучка, является то, что на поверхности образуется больше кратеров и различных дефектов.

Твердость поверхности образцов повышается с увеличением длительности импульса. Так же твердость повышается при увеличении числа импульса, но, достигнув максимального значения при $N = 16$, снова начинает уменьшаться.

При увеличении плотности энергии нанотвердость так же увеличивается до тех пор пока не достигнет максимального значения при $E_S = 25 \text{ Дж/см}^2$.

При анализе микроструктуры поверхности использовалась просвечивающая электронная микроскопия. При малой плотности энергии (10 Дж/см^2) изменение поверхностного слоя происходит за счет воздействия тепла, на поверхности формируются дислокации. С увеличением плотности энергии до 15 Дж/см^2 плотность дислокаций увеличивается и формируются субзерна. При плотности энергии 20 Дж/см^2 поверхность будет подвергаться плавлению и плотность дислокаций уменьшится [46].

В работе [47] приведены результаты влияния модифицирования поверхности импульсным электронным пучком на ее микроструктуру, твердость и устойчивость к коррозии. В качестве подложки использовался технически чистый титан. Поверхность образцов подвергалась модифицированию импульсным электронным пучком с плотностью тока $10^2 - 10^3 \text{ А/см}^2$, длительностью импульса $1,5 \text{ мкс}$, число импульсов составило 15 и 25. Рентгеноструктурный анализ показал, что в обоих случаях поверхность представляла собой ультрадисперсную слоистую структуру, что соответствует гексагональной мартенситной α' -фазе, которая под действием высокой температуры формируется из ОЦК β -фазы. При увеличении числа импульсов модифицированный слой увеличивается. Толщина расплавленного слоя при 15 импульсов составила около $4,4 \text{ мкм}$.

Изменение структуры может произойти, во-первых, в результате затвердевания, во-вторых, введение примесей может изменить кристаллографическое распределение гексагональной фазы, и, в-третьих, тепловые напряжения, возникающие при быстром охлаждении, способствуют деформации, которые также могут привести к изменению структуры.

Для измерения микротвердости использовались грузы с массами 10, 25 и 100 г. Исходные образцы имели твердость поверхности 1780 МПа. После модифицирования поверхности твердость повышается, даже при самых низких нагрузках. Самое максимальное значение твердости соответствует модифицированному образцу с числом импульсов 25 при максимальной нагрузке, которое составило 2920 МПа.

Модифицирование поверхности импульсным электронным пучком приводит к значительному улучшению коррозионной стойкости. Это подтверждается результатами, приведенными в таблице 1 [47].

Таблица 1 – Электрохимические параметры для исходного и модифицированного образцов технически чистого титана: потенциал коррозии E_{corr} , ток коррозии I_{corr} и коррозионная стойкость R_p [47]

Образец	Число импульсов	Потенциал коррозии, мВ	Ток коррозии, мкА/см ²	Коррозионная стойкость, кОм
исходный	0	-346,4	2,812	20,49
модифицированный электронным пучком	15	-188,9	0,0454	602,9
	25	-212,1	0,0943	389,5

2. Экспериментальные установки для исследования водородной проницаемости через металлические фольги

2.1. Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения

Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения используется, как для изучения различных процессов, носящих диффузионный характер, так и для исследования системы металл-водород в целом [48, 49].

Данная установка, позволяющая исследовать водородную проницаемость, включает в себя одну объемную электрохимическую ячейку, которая состоит из двух отсеков. В каждом из отсеков расположено по одному электроду сравнения, предназначенного для измерения соответствующих электродных потенциалов. Также, в каждом из отсеков расположено по одному платиновому вспомогательному электроду, представляющим собой пластинку или проволоку из металла, хорошо поглощающую газообразный водород. В состав установки входит заземленный гальваностат PGP201, который позволяет использовать большое число электрохимических методов, начиная со стандартной циклической вольтамперометрии до вольтамперометрии переменным током и потенциометрического анализа с накоплением. Для того, чтобы процесс проникновения водорода через металлическую мембрану проходил при постоянной температуре, с целью не влияния на процессы диффузионного характера, в установке присутствует деионизированная вода, которая постоянно циркулирует через термостат LAUDA. В анодном отсеке находится раствор серной кислоты H_2SO_4 , в катодном отсеке располагается раствор гидроксида натрия $NaOH$. Электролит в обоих отсеках установки

непрерывно дезоксигенируется аргоном [50, 51]. Устройство данной установки представлено на рисунке 5.

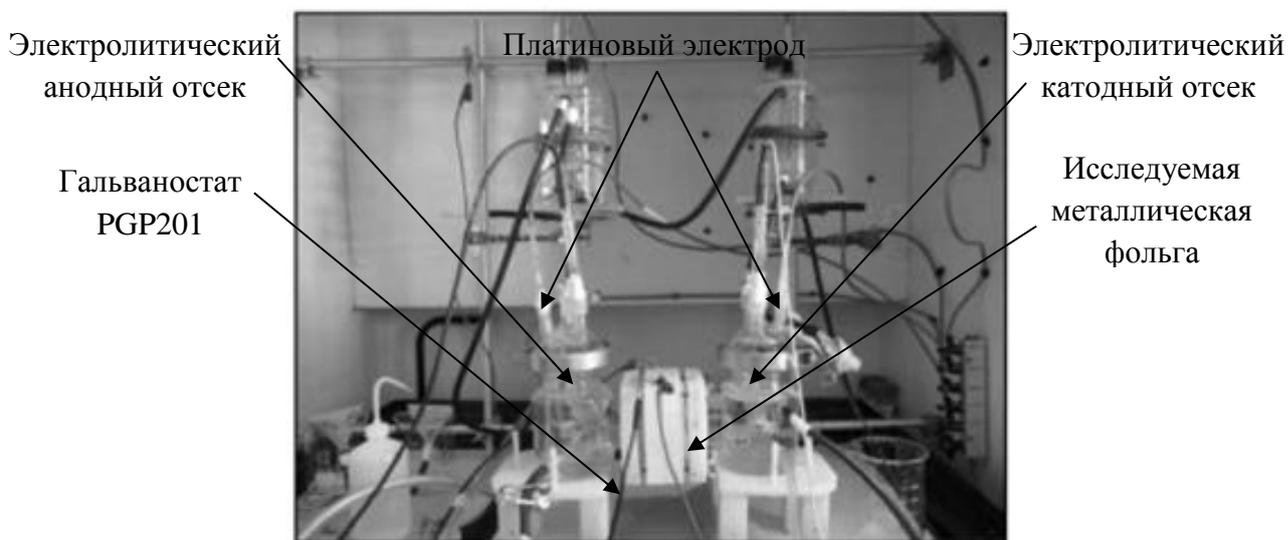


Рисунок 5 – Стенд на электрохимическое проникновение водорода через металлическую фольгу

Принцип работы экспериментальной установки для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения осуществляется следующим образом. Между двумя электрохимическими отсеками помещается исследуемая металлическая фольга, которая герметично фиксируется относительно двух отсеков благодаря особой конструкции держателя. При протекании постоянного тока через электролит, происходит диссоциация электролита с выделением ионов водорода на металлической фольге и осаждением кислотного остатка на аноде, т.е. ионы водорода осаждаются на входной стороне исследуемой металлической фольги (катодная сторона). В дальнейшем, благодаря процессам диффузии, водород начинает проникать через мембрану, и с течением определенного промежутка времени, выходить с анодной стороны мембраны в катодный отсек, где и происходит его выделение на катоде. Следует учесть, что при данной электрохимической

реакции следует осаждение кислотного остатка на анодной стороне исследуемой мембраны, и на электроде соответственно.

Схема протекания электрохимической проницаемости представлена на рисунке 6.

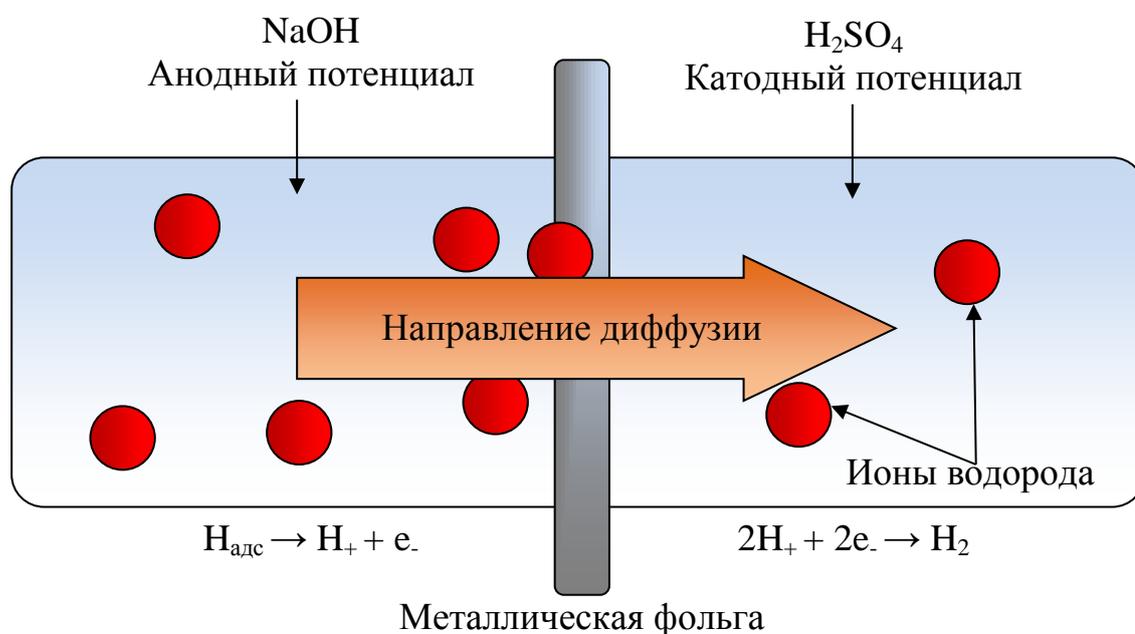


Рисунок 6 – Схема электрохимического проникновения водорода через металлическую фольгу

Прохождение ионов водорода через фольгу определялось изменением заряда электрода сравнения в приповерхностной области, а также изменением химического состава приповерхностной области электрода, при взаимодействии его с водородом. В качестве измеряемой величины, позволяющей судить об изменении зарядового состояния «выходной» области фольги, использовался электродный потенциал поверхности фольги и электрода сравнения, введенный в ячейку.

2.2. Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения и масс - спектрометрического анализа.

Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу методом электрохимического проникновения и масс-спектрометрического анализа используется исследования и анализа различных диффузионных процессов, а также точного определения качественной идентификации вещества (водорода), допускающегося и в количественном определении, прошедшего через исследуемую металлическую фольгу. Вдобавок экспериментальная установка интереса к возможности применения методов акустических волн для контроля состояния материалов, подвергнутых наводороживанию, а также для определения диффузионных характеристик водорода и величины наводороживания. Кроме того, экспериментальный комплекс способен изучать влияние всевозможных режимов одностороннего наводороживания металлической фольги на различные защитные покрытия, кинетику дефектообразования в поверхностном слое фольги.

Данная установка, позволяющая исследовать водородную проницаемость, позволила объединить в себе два отсека. В одном отсеке расположена электрохимическая ячейка, в которой находится 0,1М раствор H_2SO_4 . В ячейке расположен один вспомогательный электрод, представляющий собой пластинку или проволоку из металла, выполняющий функцию анода. Между двумя отсеками помещается исследуемая металлическая фольга, которая герметично фиксируется относительно двух камер благодаря особой конструкции держателя. Мембрана выполняет функцию катода, на которой происходит выделения ионов водорода, действие которых аналогично действию водорода, диссоциированного при высокой температуре и ионизированного на поверхности металла. Второй

отсек экспериментальной установки представляет собой высоковакуумную камеру, в которой находится масс – спектрометр, используемый для масс-спектрометрического анализа прошедших через металлическую мембрану атомов водорода при электрохимическом насыщении [52, 53]. Пример данной установки представлен на рисунке 7.



Рисунок 7 – Стенд на проницаемость атомов водорода через металлическую фольгу: 1 – высоковакуумный отсек с времяпролетным масс – спектрометром; 2 – ПК для управления времяпролетным масс – спектрометром; 3 – высоковакуумный соединительный отсек приборов; 4 – электрохимический комплекс; 5 – панель управления электрохимическим комплексом

Принцип работы экспериментальной установки для исследования водородной проницаемости через металлическую мембрану методом электрохимического проникновения и масс - спектрометрического анализа осуществляется следующим образом. Между двумя отсеками помещается исследуемая металлическая фольга, которая герметично фиксируется благодаря конструкции установки. При замыкании цепи происходит

протекании постоянного тока через электролит в первом отсеке, вследствие чего происходит выделение ионов водорода на металлической мембране, которая и является катодом и осаждение кислотного остатка на аноде. С течением некоторого промежутка времени, благодаря процессам диффузионного характера, водород проникает вглубь кристаллической структуры мембраны и проходит сквозь всю ее толщину, тем самым попадая во второй отсек высоковакуумной камеры.

Схема протекания электрохимической проницаемости водорода с последующей его регистрацией масс-спектрометром представлена на рисунке 8.

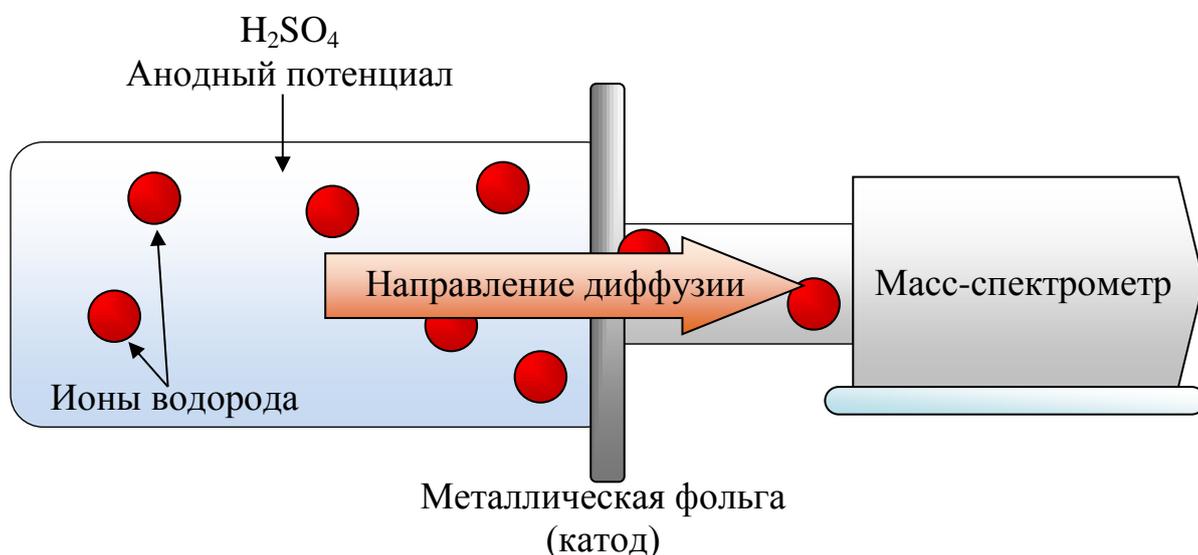


Рисунок 8 – Схема электрохимического проникновения водорода через металлическую фольгу с последующей его попаданием в вакуумный отсек и регистрацией времяпролетным масс-спектрометром

В дальнейшем масс - спектрометр анализирует и фиксирует изменение различных элементов в вакуумной камере (2отсек), таких как: H; H_2 ; HD; D_2 ; CH; OH, на основе чего строиться последующий анализ данных.

2.3. Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу при высоком давлении и повышенных температурах

Еже один вид экспериментальной установки для исследования водородной проницаемости через металлическую фольгу при высоком давлении и повышенных температурах используется для изучения различных диффузионных характеристик водорода и величины наводороживания. Данный экспериментальный комплекс способен исследовать воздействие всевозможных процессов одностороннего наводороживания металлической фольги на различные защитные покрытия, используя широкий спектр различных параметров насыщения, что помогает исследовать системы металл-водород еще более углубленно [54].

Автоматизированный комплекс используется для изучения процессов сорбции-десорбции газов в твердых телах, а также позволяет исследовать водородную проницаемость через металлическую фольгу. Изучение сорбционной способности материалов при односторонней проницаемости газов, определяется концентрацией поглощенного газа при различных температурах (от комнатной до 900 °С) и различных давлениях (максимальное давление 50 атм.).

Принцип работы данного комплекса основан на определении количества газа в реакционной камере (по известным температуре и давлению газа) до начала и после завершения поглощения газа образцом. Количество поглощенного газа определяется как разность конечной концентрации газа в камере и начальной. В процессе поглощения, программное обеспечение постоянно отслеживает и записывает все изменения в системе.

Так же представляет интерес изучение десорбции газов при их проницаемости через исследуемые фольги. Для этого экспериментальный комплекс оснащен масс-спектрометром, непосредственно находящийся в

вакуумной системе данной установки. Принцип его работы схож с принципом работы всех масс-спектрометров для измерения давления остаточных газов: небольшое количество молекул газа ионизируются (положительные ионы), ионы разделяются по их массам и измеряются ионные токи для каждой массы. Парциальное давление определяется по предварительно рассчитанной чувствительности (калибровка).

Автоматизированный комплекс для изучения процессов сорбции-десорбции газов в твердых телах, а также для исследования газовой проницаемости через металлическую фольгу, схема которого изображена на рисунке 9, состоит из баллона с газом, резервуара высокого давления, резервуара низкого давления, резервуара, камеры для фиксации образцов. Два рабочих резервуара (1-й отсек, 2-й отсек) соединены между собой плотным вакуумным соединением, в конструкции которого входит камера для фиксации образцов. В первом отсеке находится рабочий газ под высоким давлением, подаваемый из баллона, второй отсек представляет собой высоковакуумную камеру, в которой располагается масс-спектрометр, необходимый для регистрации атомов рабочего газа, прошедших через исследуемую фольгу в процессе насыщения. Оба резервуара помещены в специальный термостат, позволяющий проводить исследования при высоких температурах. Процесс водородной проницаемости на данном комплексе управляется при помощи персонального компьютера, благодаря программному обеспечению которого эти эксперименты можно осуществлять при различных параметрах.

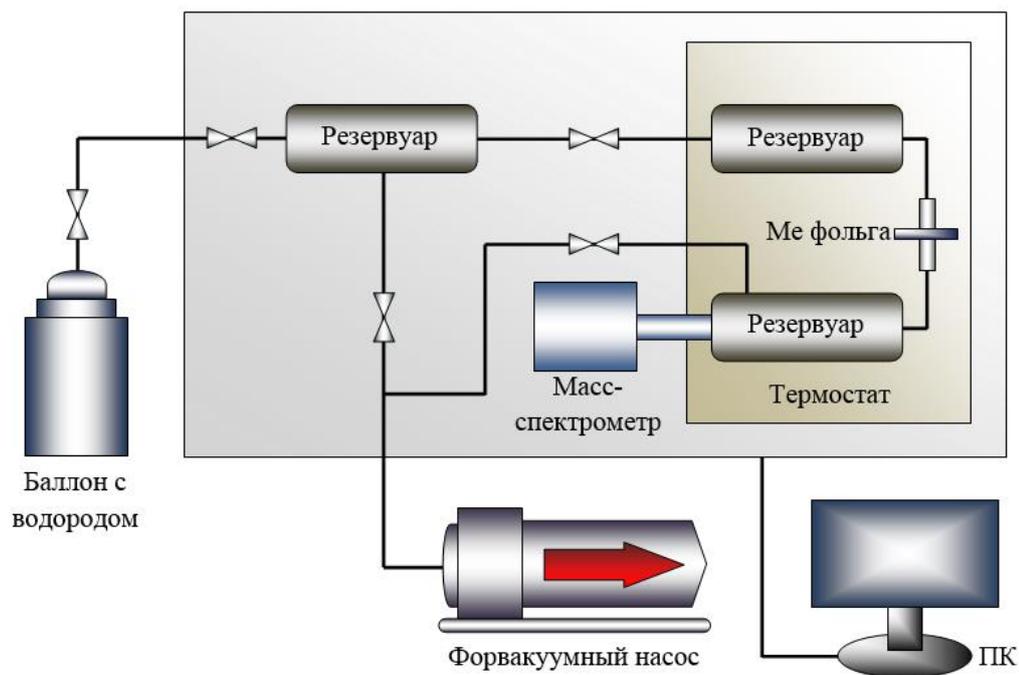


Рисунок 9 – Схема автоматизированного комплекса для изучения процессов сорбции-десорбции газов в твердых телах, для исследования газовой проницаемости через металлическую фольгу

Принцип работы экспериментальной комплекса для исследования водородной проницаемости через металлическую мембрану осуществляется следующим образом. Комплекс напускает соответствующее количество газа из баллона в резервуар и определяет его молярный объем по давлению и температуре. Затем происходит открытие клапана между резервуаром и резервуаром высокого давления, вследствие чего происходит напуск необходимого количества газа в камеру. Далее система комплекса устанавливает необходимое давление в резервуаре высокого давления и температуру в термостате, изначально заданную в программном обеспечении. Под действием давления и высокой температуры, молекулы газа, находящиеся в камере, начинают абсорбироваться в поверхностную область фольги. В результате диффузионных процессов, происходящих в металлической фольге, атомы газа с течением времени выходят с другой

стороны мембраны и попадают в высоковакуумную камеру, где происходит их дальнейшая регистрация масс - спектрометром.

На рисунке 10 приведена схема диффундирования атомов водорода в металлической фольге под действием высокого давления и температуры на автоматизированном комплексе.

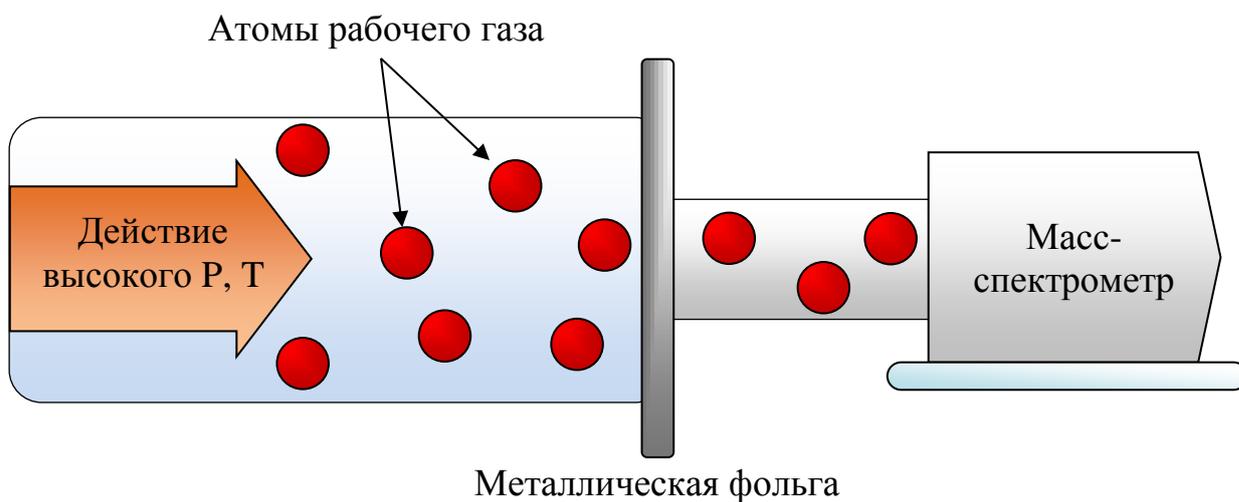


Рисунок 10 – Схема диффундирования атомов водорода в металлической фольге под действием высокого давления и температуры

3. Исследование диффузионных характеристик водорода в металлических образцах-фольгах на экспериментальных установках

3.1. Исследование диффузионных характеристик водорода в образцах циркониевого сплава Э110 электрохимической мембранной методикой

Большой опыт эксплуатации водоохлаждаемых ядерных реакторов способствовал явному представлению отрицательного воздействия атомарного водорода на сроки эксплуатации конструкционных материалов главных элементов [55]. Главной причиной деградирующего процесса материала является образование массовых гидридов, являющихся причиной водородного охрупчивания. Процессы проницаемости водорода через фольгу циркониевого сплава, а также дальнейшая его транспортировка в кристаллической структуре являются актуальны для изучения диффузионных процессов в исследуемой металлическую фольге и системы металл-водород в целом.

Для изучения диффузионных процессов в образцах циркониевого сплава Э110 электрохимической мембранной методикой использовалась специально сконструированная экспериментальная установка STEP, позволяющая реализовывать одностороннее выделение ионов водорода на металлической фольге и дальнейшее их диффундирование в глубь образца.

Изначально были подготовлены образцы-фольги циркониевого сплава Э110 размерами $20 \times 20 \times 0,7$ мм. Образцы предварительно подверглись длительной шлифовке, заключающийся в механическом снятии поверхностного слоя металла, так как состояние поверхности сильно влияет на проникновение водорода, вследствие чего происходит утонение исследуемого образца, что необходимого для более качественного проведения эксперимента. После завершения шлифования образцы

тщательно промывались в растворе C_2H_5OH , для удаления частичек абразивных зерен, пыли и грязи. Процесс шлифовки образцов титанового сплава ВТ1-0 необходим для удаления окисных пленок, оказывающие большую роль на химические процессы проведение эксперимента. После получения гладкого, утоненного образца-фольги, следует измерить его толщину на микрометре, что необходимо для получения стабильности результатов. После подготовки исследуемых образцов, их конечная толщина составила 50 мкм.

Электрохимическое проникновение водорода через образцы циркониевого сплава Э110 осуществлялось в растворе 1М H_2SO_4 , находящегося в обоих отсеках экспериментальной установки STEP. В каждом из отсеков находилось по одному платиновому электроду. Эксперимент проводился при постоянной плотности тока 30 mA/cm^2 в течении 100 минут при комнатной температуре.

Результатом эксперимента является кинетическая характеристика, представляющая собой зависимость электродного потенциала от времени катодной поляризации, представленная на рисунке 19.

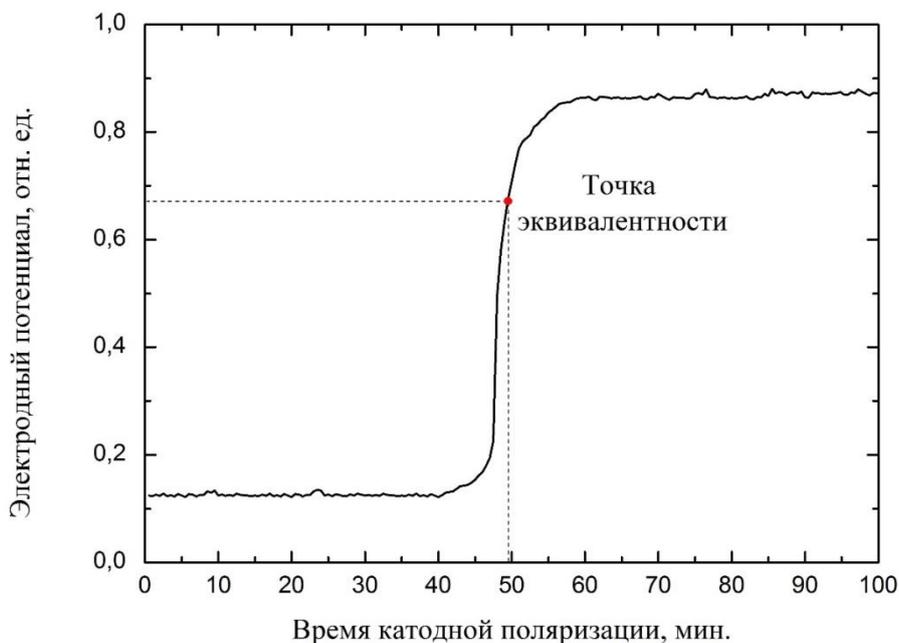


Рисунок 19 – График зависимости электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см² в течение 100 минут

Характерной особенностью данной зависимости является резкое возрастание (скачок) электродного потенциала с течением определенного промежутка времени. Данное поведение кривой графика объясняется потенциометрическим методом анализа. Данный метод основан на прямом применении уравнения Нернста (36) для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по соответствующему электроду сравнения.

Исходя из раздела 3.1, воспользуемся данным методом, основанном на регистрации потенциала индикатора электрода сравнения в процессе титрования исследуемого раствора. Метод потенциометрического титрования проводится в различных реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительных взаимодействий.

Данная методика потенциометрического титрования непосредственно описывает проницаемость водорода через металлическую фольгу циркониевого сплава Э110, а диссоциация экспериментального раствора 1М H₂SO₄ является окислительно-восстановительной реакцией. При потенциометрическом титровании определяют точку эквивалентности – точку равновесия числа эквивалентов вещества и числа эквивалентов определяемого вещества (ионов водорода) в образце, по резкому изменению (скачку) потенциала, обусловленному заменой протекающей электрохимической реакцией на другую на электроде сравнения.

Для определения точки эквивалентности используют графические способы. Первый способ – по интегральной кривой титрования. Наиболее простой способ, заключающийся в построении двух касательных к двум пологим участкам кривой, и проведении еще одной касательной к скачку. Полученный отрезок, находящийся между двумя точками пересечения, делят

пополам и проектируют его на ось абсцисс. Второй способ – по дифференциальной кривой титрования, являющийся более точным методом.

Используя метод потенциометрического титрования и проанализировав график зависимости электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 толщиной 50 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см^2 в течение 100 минут, представленный на рисунке 19, была определена точка эквивалентности, показывающие время эквивалентности числа добавляемого титранта и определяемого вещества в образце, по резкому изменению потенциала. Для определения точки эквивалентности был использован метод дифференциальной кривой титрования, являющийся точным методом, представленный на рисунке 20.

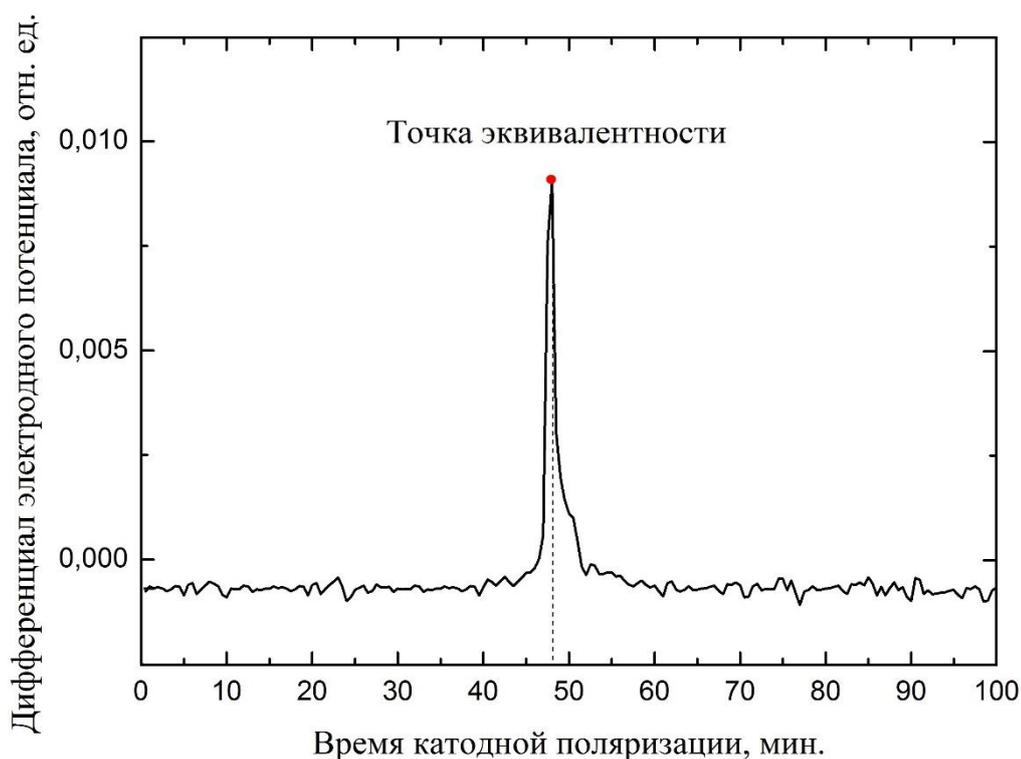


Рисунок 20 – График зависимости дифференциала электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 толщиной 50 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см^2 в течение 100 минут

Точка эквивалентности, представленная на графике зависимости дифференциала электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 толщиной 50 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см^2 в течение 100 минут, определяет время диффундирования водорода через циркониевую фольгу толщиной 50 мкм, которое составляет 48 минут.

Появление резкого возрастания потенциала обусловлено неодинаковым его изменением в начале процесса и в точке эквивалентности. До точки эквивалентности потенциал изменяется в разы, а в области точки эквивалентности потенциал изменяется на порядки. Используя уравнение Нернста (36) можно увидеть, что при подстановки значений электродного потенциала в данное выражение в области точки эквивалентности, происходит резкое изменение концентрации вещества (в частности ионов водорода) на электроде сравнения в противоположном отсеке. В точки эквивалентности, на границе электрода возникает другая химическая реакция. Это свидетельствует о том, что за промежуток времени проведения эксперимента (100 минут), ионы водорода в данном электрохимическом процессе смогли перейти из анодного отсека и преодолеть фольгу циркониевого сплава Э110 толщиной 50 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см^2 , при комнатной температуре, и вступить в реакцию с электродом сравнения в другом отсеке.

Используя точку эквивалентности, полученную с графика зависимости дифференциала электродного потенциала от времени катодной поляризации, показывающую время диффундирования ионов водорода через циркониевую фольгу (48 минут), и используя выражение для определения явного коэффициент диффузии водорода (30), рассчитанное из математического соотношения, полученного из решения уравнений Фика (13,14), был определен коэффициент диффузии водорода в фольге

циркониевого сплава Э110, толщиной 50 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см², при комнатной температуре, который составил $D = 1,45 \cdot 10^{-9}$ см²/с.

В таблице 5 представлены полученные экспериментальные и теоритические данные коэффициента диффузии водорода в циркониевом сплаве Э110 при комнатной температуре.

Таблица 5 – Сравнительная таблица эффективных коэффициентов диффузии водорода в циркониевом сплаве Э110 при комнатной температуре

Экспериментальные данные	Теоретические данные
$D \cdot 10^{-9}$, см ² /с	$D \cdot 10^{-9}$, см ² /с
1,45	19,0 [43]
	18,1 [43]
	11,9 [43]

Полученные экспериментальные данные коэффициента диффузии водорода в фольге циркониевом сплава Э110 при комнатной температуре сопоставимы с теоретическими данными коэффициента диффузии водорода, что подтверждает правильную работоспособность экспериментального стенда.

3.2. Исследование диффузионных характеристик водорода в образцах циркониевого сплава Э110 после облучения импульсным электронным пучком электрохимической мембранной методикой

Циркониевые сплава являются основным конструкционным материалам главных зон различных активных элементов легководных энергетических реакторов. В России главной системой для строения реакторов стала Zr–Nb (циркониевые сплавы марки Э110, Э125) [55]. Сплавы данных марок выступают базой для изготовления оболочечных труб и прутков для заглушек твелов реакторов, а также в производстве центральных труб, направляющих каналов, поглощающих элементов и т.д. [55]. Главной проблемой сокращения работоспособности активных зон реакторов,

изготовленных из циркониевых сплавов, является их ограничение коррозией и радиационным ростом. Коррозионные процессы активных элементов возникают при их взаимодействии с паром или пароводяной смесью. При начальной взаимодействии происходит сорбция молекул воды поверхностью с последующей диссоциацией на ионы кислорода и протоны водорода, диффузия которых вызывает их скопления в местах наибольшего внутреннего напряжения, формируя начало для образования водородного охрупчивания. Для предотвращения коррозионных процессов разрабатываются методы защиты от проникновения водорода, в виде модификации поверхностного слоя материала или нанесения различных защитных покрытий [58, 59].

Для изучения диффузионных процессов в образцах циркониевого сплава Э110 облученных импульсным электронным пучком электрохимической мембранной методикой использовалась специально сконструированная экспериментальная установка STEP, позволяющая реализовывать одностороннее выделение ионов водорода на металлической фольге и дальнейшее их диффундирование в глубь образца.

Изначально были подготовлены образцы-фольги циркониевого сплава Э110 размерами $20 \times 20 \times 0,7$ мм. Образцы предварительно подверглись длительной шлифовке, заключающийся в механическом снятии поверхностного слоя металла, так как состояние поверхности сильно влияет на проникновение водорода, вследствие чего происходит утонение исследуемого образца, что необходимо для более качественного проведения эксперимента. После завершения шлифования образцы тщательно промывались в растворе C_2H_5OH , для удаления частичек абразивных зерен, пыли и грязи. Процесс шлифовки образцов титанового сплава ВТ1-0 необходим для удаления окисных пленок, оказывающие большую роль на химические процессы проведение эксперимента. После получения гладкого, утоненного образца-фольги, следует измерить его

толщину на микрометре, что необходимо для получения стабильности результатов. После подготовки исследуемых образцов, их конечная толщина составила 100 мкм.

Часть образцов была облучена импульсным электронным пучком на установке «Solo» в ИСЭ СО РАН. Воздействие проводилось при плотности энергии 18 Дж/см², каждый образец облучали тремя импульсами длительностью 50 мкс. В работах [56–57] было показано, что такое воздействие приводит к увеличению (до 40 %) микро- и нанотвердости сплава Э110. Расчеты температурных полей показали, что к концу импульса толщина расплавленного слоя составляла ~ 8 мкм. Установлено, что модифицирование циркониевого сплава приводит к снижению в 2-3 раза количества водорода, проникающего в объем сплава по сравнению с образцами без облучения. Однако остается открытым вопрос о влиянии модифицирования циркониевого сплава Э110 импульсным электронным пучком на скорость диффузии водорода.

Электрохимическое проникновение водорода через образцы циркониевого сплава Э110 облученных импульсным электронным пучком осуществлялось в растворе 1М H₂SO₄, находящегося в обоих отсеках экспериментальной установки STEP. В каждом из отсеков находилось по одному платиновому электроду. Эксперимент проводился при постоянной плотности тока 30 мА/см² в течении 1000 минут при комнатной температуре.

Результатом эксперимента является кинетическая характеристика, представляющая собой зависимость электродного потенциала от времени катодной поляризации, представленная на рисунке 21.

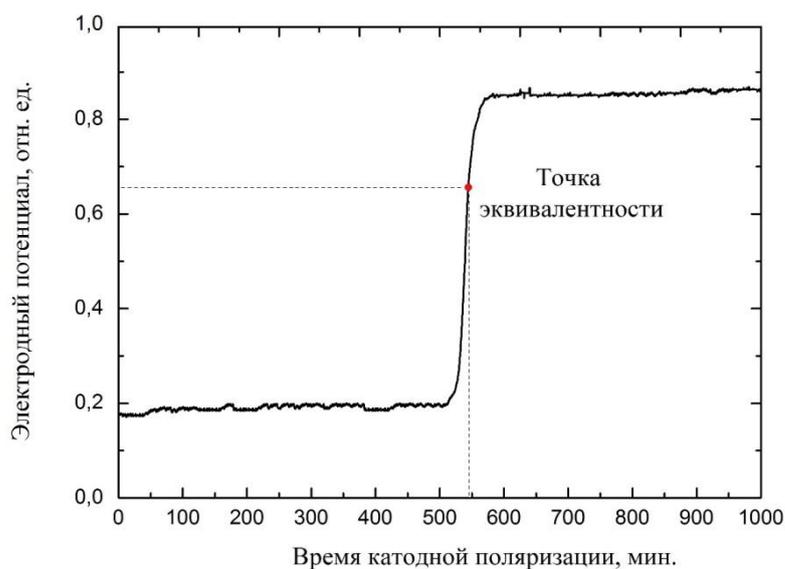


Рисунок 21 – График зависимости электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 облученной импульсным электронным пучком толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 mA/cm^2 в течение 1000 минут

Характерной особенностью данной зависимости является резкое возрастание (скачок) электродного потенциала с течением определенного промежутка времени. Данное поведение кривой графика объясняется потенциометрическим методом анализа. Данный метод основан на прямом применении уравнения Нернста (36) для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по соответствующему электроду сравнения.

Исходя из раздела 3.1 в главе 3, воспользуемся данным методом, основанном на регистрации потенциала индикатора электрода сравнения в процессе титрования исследуемого раствора. Метод потенциометрического титрования проводится в различных реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительных взаимодействий.

Данная методика потенциометрического титрования непосредственно описывает проницаемость водорода через металлическую фольгу циркониевого сплава Э110 облученную импульсным электронным пучком, а

диссоциация экспериментального раствора 1М H₂SO₄ является окислительно-восстановительной реакцией. При потенциометрическом титровании определяют точку эквивалентности – точку равновесия числа эквивалентов вещества и числа эквивалентов определяемого вещества (ионов водорода) в образце, по резкому изменению (скачку) потенциала, обусловленному заменой протекающей электрохимической реакции на другую на электроде сравнения.

Используя метод потенциометрического титрования и проанализировав график зависимости электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 облученной импульсным электронным пучком толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см² в течение 1000 минут, представленный на рисунке 21, была определена точка эквивалентности, показывающие время эквивалентности числа добавляемого титранта и определяемого вещества в образце, по резкому изменению потенциала. Для определения точки эквивалентности был использован метод дифференциальной кривой титрования, являющийся точным методом, представленный на рисунке 22.

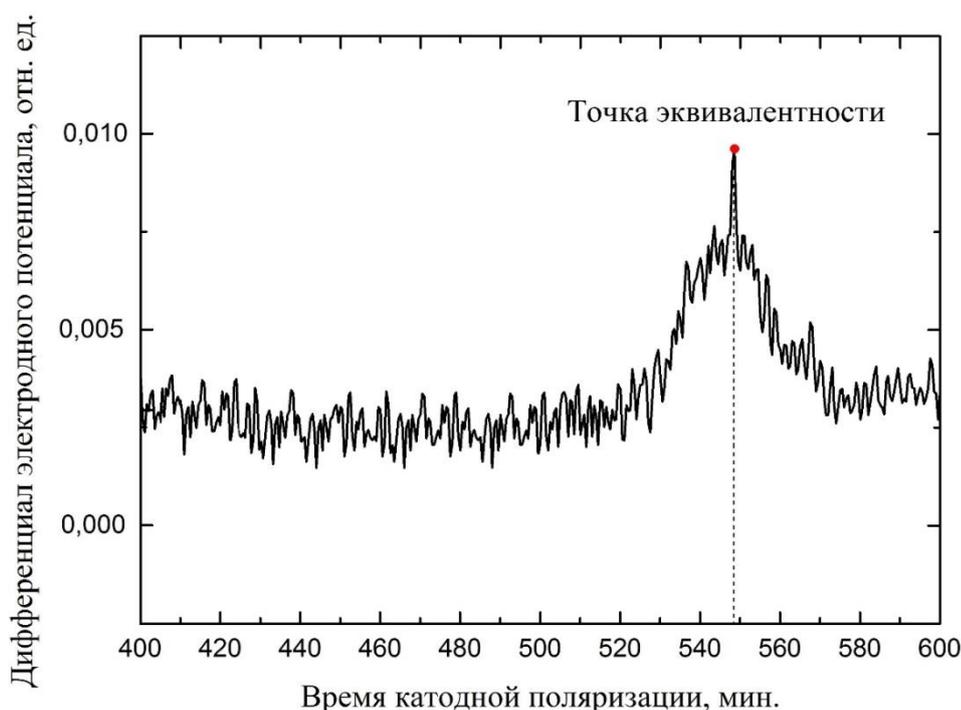


Рисунок 22 – График зависимости дифференциала электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 облученной импульсным электронным пучком толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см^2 в течение 1000 минут

Точка эквивалентности, представленная на графике зависимости дифференциала электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 облученной импульсным электронным пучком толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см^2 в течение 1000 минут, определяет время диффундирования водорода через циркониевую фольгу толщиной 100 мкм, которое составляет 547 минут.

Появление резкого возрастания потенциала обусловлено неодинаковым его изменением в начале процесса и в точке эквивалентности. До точки эквивалентности потенциал изменяется в разы, а в области точки эквивалентности потенциал изменяется на порядки. Используя уравнение Нернста (36) можно увидеть, что при подстановки значений электродного потенциала в данное выражение в области точки эквивалентности, происходит резкое изменение концентрации вещества (в частности ионов водорода) на электроде сравнения в противоположном отсеке. В точке эквивалентности, на границе электрода возникает другая химическая реакция. Это свидетельствует о том, что за промежуток времени проведения эксперимента (1000 минут), ионы водорода в данном электрохимическом процессе смогли перейти из анодного отсека и преодолеть фольгу циркониевого сплава Э110 толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см^2 , при комнатной температуре, и вступить в реакцию с электродом сравнения в другом отсеке.

Используя точку эквивалентности, полученную с графика зависимости дифференциала электродного потенциала от времени катодной поляризации, показывающую время диффундирования ионов водорода через циркониевую фольгу (547 минут), и используя выражение для определения

явного коэффициент диффузии водорода (30), рассчитанное из математического соотношения, полученного из решения уравнений Фика (13,14), был определен коэффициент диффузии водорода в фольге циркониевого сплава Э110, толщиной 100 мкм при постоянной плотности тока 30 мА/см², при комнатной температуре, который составил $D = 50,8 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

В таблице 6 представлены полученные экспериментальные и теоретические данные коэффициента диффузии водорода в циркониевом сплаве Э110 при комнатной температуре.

Таблица 6 – Сравнительная таблица эффективных коэффициентов диффузии водорода в циркониевом сплаве Э110 при комнатной температуре

Экспериментальные данные	Теоретические данные
Циркониевый сплав Э110 + ИЭП	Циркониевый сплав Э110
$D \cdot 10^{-10}$, см ² /с	$D \cdot 10^{-9}$, см ² /с
50,8	19,0 [43]
	18,1 [43]
	11,9 [43]

Облучение электронным пучком при плотности энергии 18 Дж/см² тремя импульсами длительностью 50 мкс приводит к снижению коэффициента диффузии водорода на один порядок, что объясняется образованием в результате облучения структуры с разветвленной границей зерен, являющейся эффективной ловушкой для водорода, а также образованием защитной оксидной пленки.

3.3. Разработка газоразрядной ячейки для исследования проницаемости водорода через металлические сплавы образцов

Разработка данной ячейки стало необходимо для исследования проницаемости водорода через образцы при высоких температурах и высоком давлении. За основу была взята уже готовая вакуумная камера. Перед применением камеры в эксперименте следовало проверить ее на вакуум. После сборки и проверки стало понятно, что камера не держит вакуум необходимый для проведения экспериментов. После многочисленных попыток устранить течь, было принято решение о создании новой вакуумной камеры.

Для разработки была задействована программа для моделирования SolidWorks.



Рисунок 23 – 3Д модель (разработанная в программе SolidWorks) вакуумной камеры для наводороживания образцов

Один из основных элементов данной камеры является вакуумный фланец (фланец для закрепления образца (рисунок 24)). Все элементы вакуумной камеры были изготовлены из нержавеющей стали.

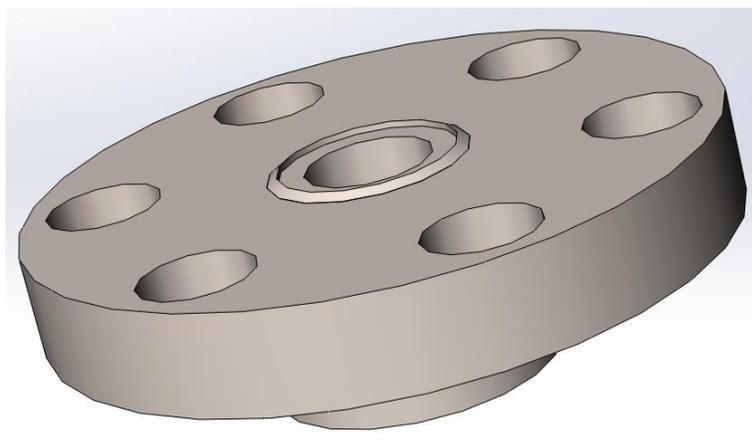


Рисунок 24 – 3Д модель вакуумного фланца

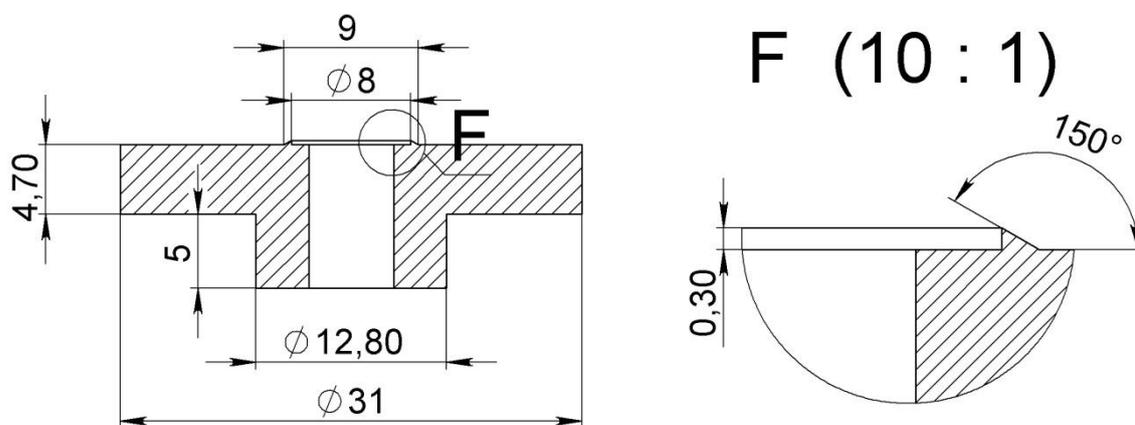


Рисунок 25 – чертеж вакуумного фланца

Так же был изготовлен основной фланец для сборки вакуумной камеры:

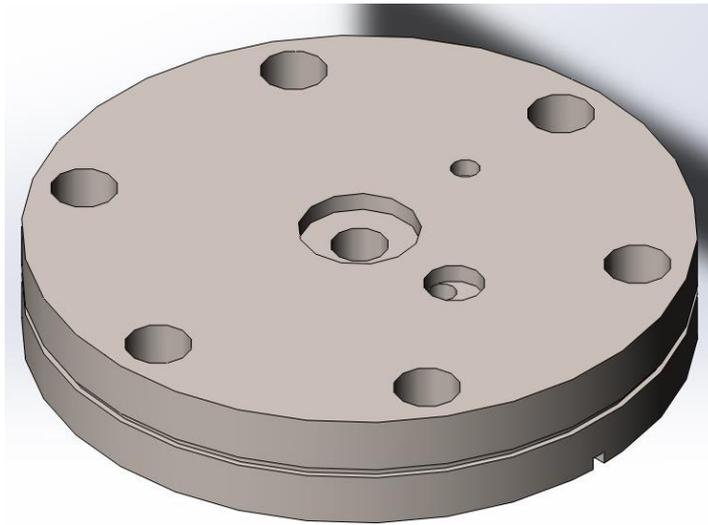


Рисунок 26 – 3Д модель основного порта для сборки вакуумной камеры:

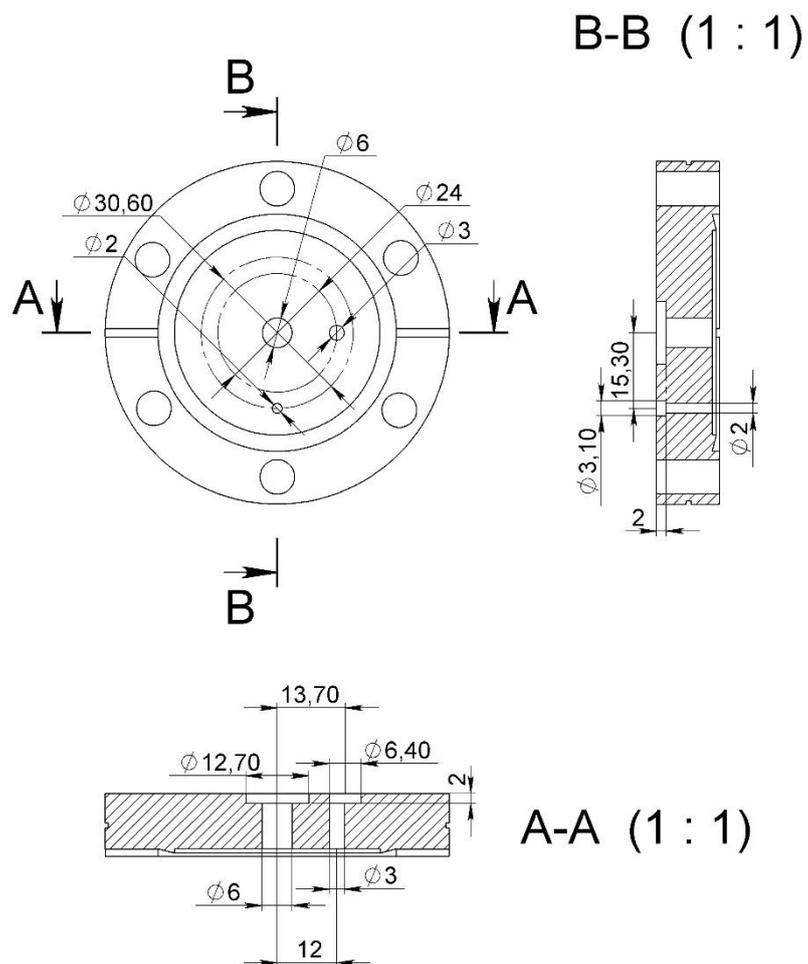


Рисунок 27 – чертеж основного фланца

Для откачки вакуума в малой камеры и напуска водорода была сделана дополнительная малая камера:

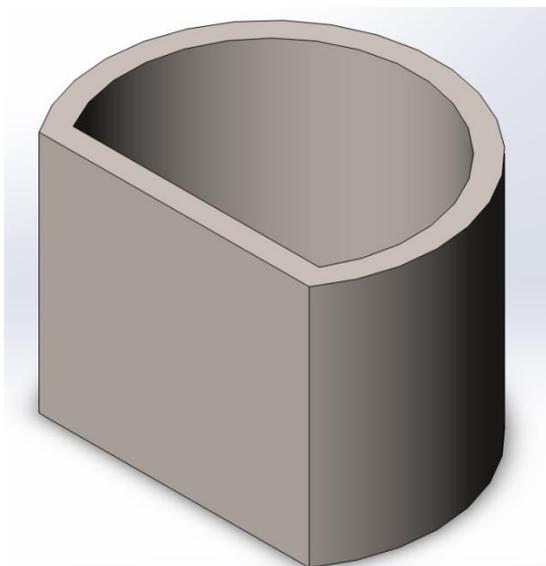


Рисунок 28 – 3Д модель дополнительной камеры

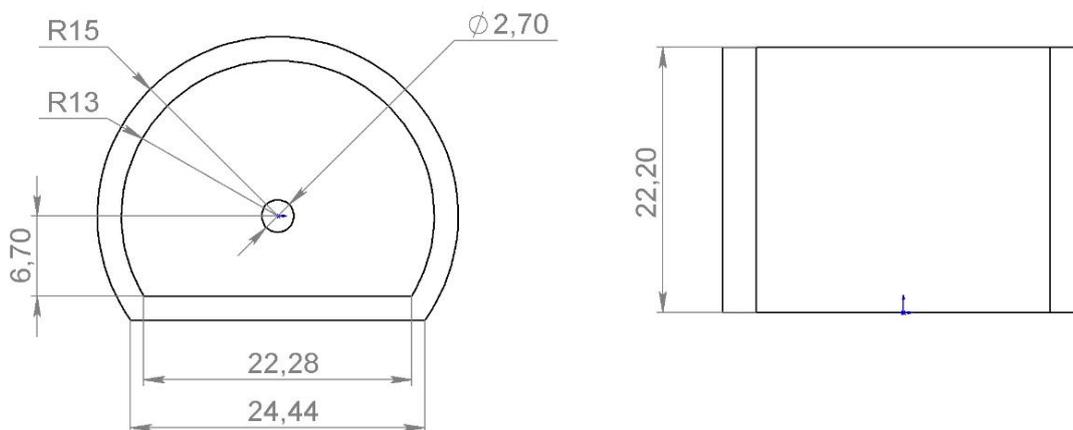


Рисунок 29 – чертеж дополнительной камеры

Так же для закрепления образца был изготовлен прижимающий фланец

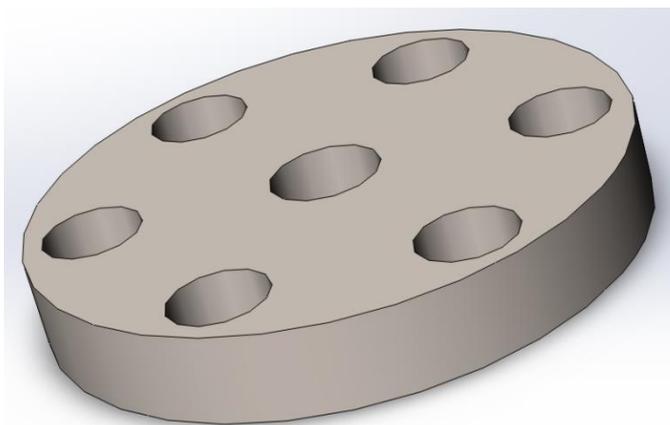


Рисунок 30 – 3Д модель прижимающего фланца

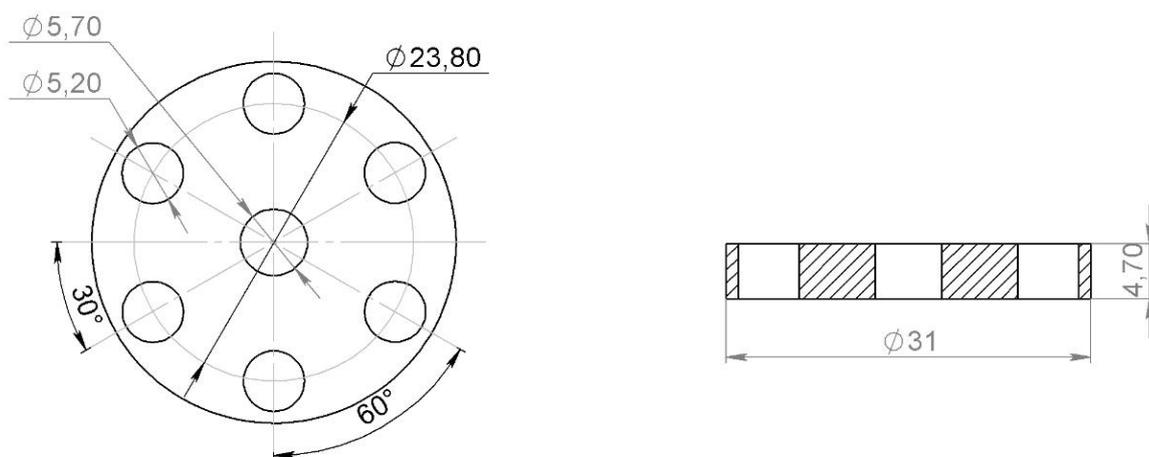


Рисунок 31 – чертеж прижимного фланца

Для вакуумного соединения образца в данной вакуумной камере используется медная прокладка:

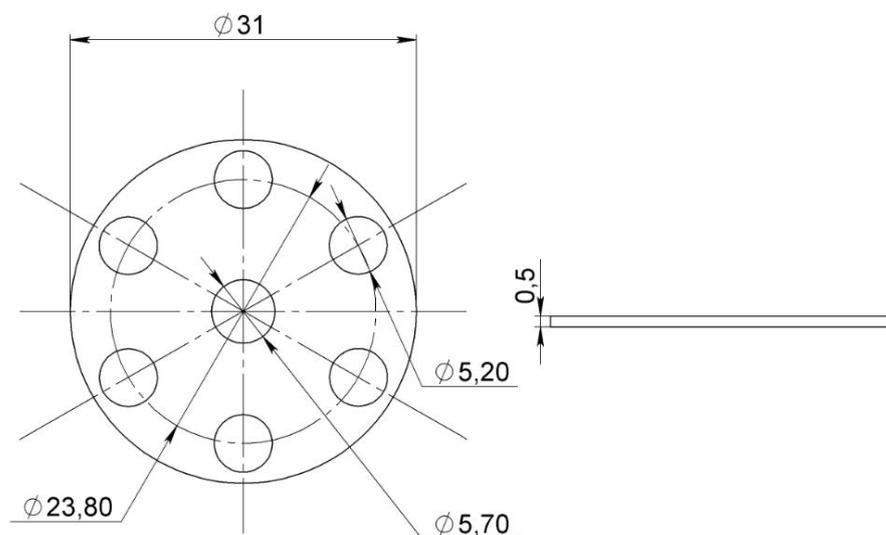


Рисунок 32 – чертеж медной прокладки

Сборка с образцом в вакуумной камере:

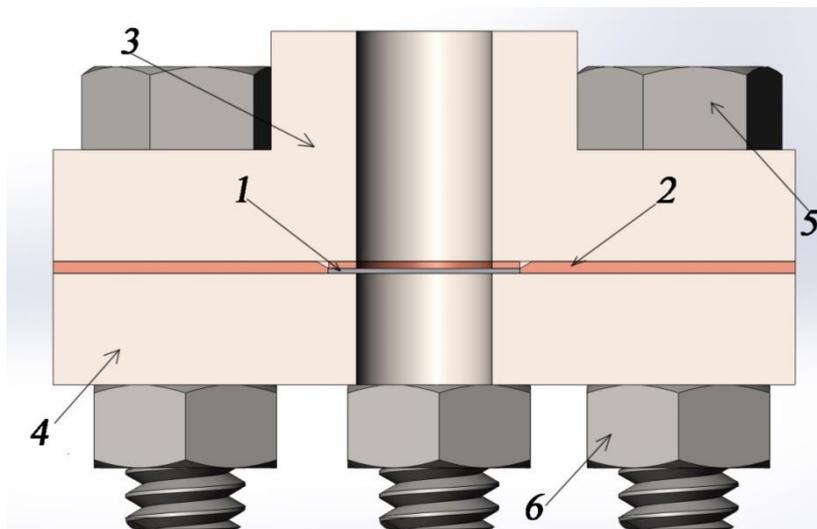


Рисунок 33 – сборка образца в вакуумной камере в разрезе: 1 – образец, 2 – медная прокладка, 3 – вакуумный фланец, 4 – прижимной фланец, 5 – болт, 6 – гайка.

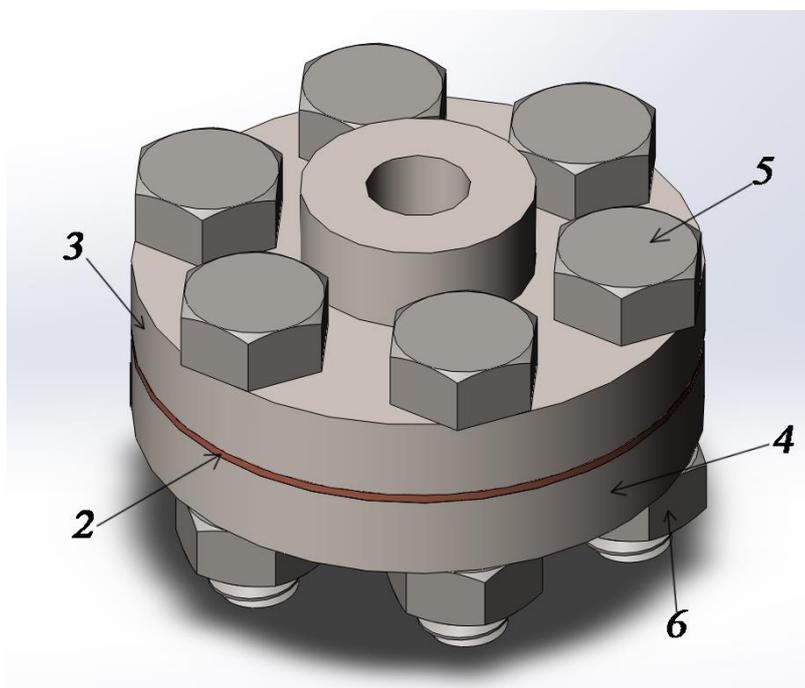


Рисунок 34 – сборка образца в вакуумной камере: 2 – медная прокладка, 3 – вакуумный фланец, 4 – прижимной фланец, 5 – болт, 6 – гайка.

После изготовления всех отдельных деталей вакуумная камера была собрана (рисунок 23). Данная собранная вакуумная камера помещается в большую вакуумную камеру, как показано на рисунке 35:

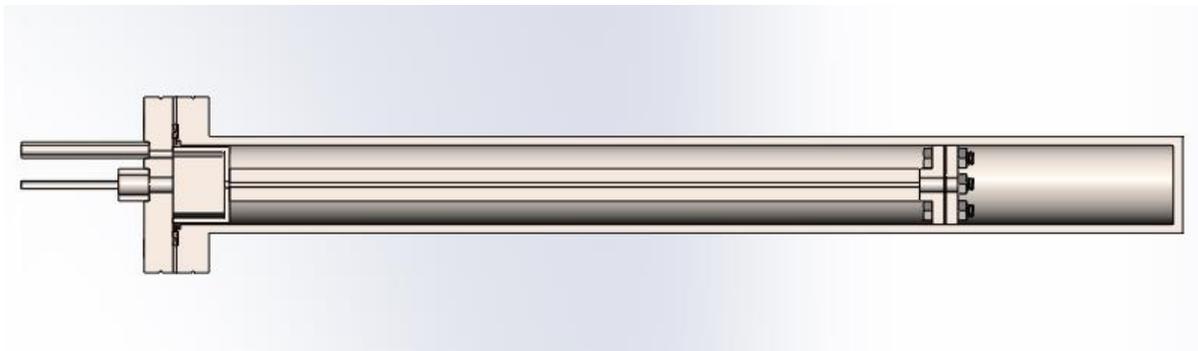


Рисунок 35 – 3Д модель сборки вакуумной камеры для проведения исследования проницаемости водорода через циркониевые сплавы в различных состояниях

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для введения результатов выпускной квалификационной работы на тему «Разработка экспериментальной установки STEP для исследования электрохимической проницаемости водорода через металлические фольги» на целевой рынок, необходимо прежде всего произвести анализ потребителей результатов исследования и в свою очередь выявить сегмент рынка.

Для выявления определенной части рынка или группы потребителей, обладающих определенными общими признаками, необходима реализация сегментирования, т.е. формирование определенных групп, испытывающих необходимость в данном товаре.

Реализация сегментирования рынка услуг по спектру проведения научных исследований в области проницаемости водорода через металлические фольги по следующим критериям представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Карта сегментирования рынка услуг по спектру проведения исследований проницаемости водорода через металлические фольги

		Спектр проведения научных исследований проницаемости водорода через металлические фольги			
		Широкий температурный диапазон проведения эксперимента	Непродолжительные сроки проведения эксперимента	Быстрый анализ полученных данных	Исследование защитных покрытий и модификаций поверхностного слоя
Методика исследования	Методика электрохимического проникновения				
	методика электрохимического проникновения и масс - спектрометрического анализа				

	Методика проникновения в газовой среде при высоких давлениях и температуре				
--	--	--	--	--	--

На карте сегментирования рынка услуг по спектру проведения исследований проницаемости водорода через металлические фольги приведены следующие научно-исследовательские институты и лаборатории, представленные в таблице 8.

Таблица 8 – Научно-исследовательские институты и лаборатории

Международная научно-образовательная лаборатория технологии водородной энергетики НИ ТПУ г. Томск	
Международная научно-образовательная лаборатория «Водородная энергетика и плазменные технологии» НИ ТПУ г. Томск	
Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт г. Харьков	

Анализируя карту сегментирования, представленную в таблице 7, следует, что исследованиями проницаемости водорода в металлических фольгах методов электрохимического проникновения мало заинтересованы научными институтами и лабораториями, представленными в таблице 8. Исходя из таблицы 7, на сегменты электрохимического проникновения водорода через металлические фольги с последующим быстрым анализом полученных данных и исследованием защитных покрытий и модификаций поверхностного слоя следует направить максимальные усилия и ресурсы предприятия.

4.2 Анализ конкурентных технических решений

Для успешного выхода на рынок, необходимо проводить систематический анализ конкурирующих товаров, т.к. новые разработки постоянно пребывают с течением определенного промежутка времени.

Результатом анализа конкурирующих товаров, являются важные коррективы и поправки, вносимые в научное исследование, с целью постоянного повышения спроса и преимущества на рынке.

Рассматривая данный анализ со стороны ресурсоэффективности и ресурсосбережения, следует ряд оценок сравнительной эффективности научной разработки и определение ее развития и конкурентоспособности в будущем.

Для выполнения данного анализа, воспользуемся оценочной картой, приведенной в таблице 9.

Таблица 9 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкуренто-способность		
		Б _Ф	Б _{К1}	Б _{К2}	К _{КФ}	К _{К1}	К _{К2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1) Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,04	0,02	0,02
2) Помехоустойчивость	0,05	0,02	0,03	0,04	0,001	0,0015	0,002
3) Энергоэкономичность	0,05	0,04	0,03	0,01	0,002	0,0015	0,0005
4) Надежность	0,1	0,06	0,05	0,08	0,006	0,005	0,008
5) Уровень шума	0,05	0,05	0,03	0,01	0,0025	0,0015	0,0005
6) Безопасность	0,01	0,01	0,007	0,009	0,0001	0,0001	0,0001
7) Простота эксплуатации	0,05	0,04	0,03	0,03	0,002	0,0015	0,0015
8) Качество интеллектуального интерфейса	0,03	0,01	0,02	0,02	0,0003	0,0006	0,0006
9) Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,02	0,01	0,02	0,015	0,0002	0,0004	0,0003
10) Быстрота обработки полученных результатов	0,1	0,1	0,05	0,08	0,01	0,005	0,008
11) Компактность	0,02	0,02	0,005	0,005	0,0004	0,0001	0,0001
12) Необходимость контролирования выполняемых процессов оператором установки	0,05	0,02	0,02	0,03	0,001	0,001	0,0015
Экономические критерии оценки эффективности							
1) Конкурентоспособность продукта	0,05	0,04	0,04	0,05	0,002	0,002	0,0025

2) Уровень проникновения на рынок	0,02	0,01	0,01	0,02	0,0002	0,0002	0,0004
3) Цена	0,03	0,02	0,01	0,008	0,0006	0,0003	0,0002
4) Предполагаемый срок эксплуатации	0,02	0,02	0,02	0,02	0,0004	0,0004	0,0004
5) Послепродажное обслуживание	0,01	0,008	0,006	0,003	0,0001	0,0001	0,0001
6) Финансирование научной разработки	0,08	0,07	0,05	0,03	0,0056	0,004	0,0024
7) Срок выхода на рынок	0,05	0,04	0,03	0,03	0,002	0,0015	0,0015
8) Наличие сертификации разработки	0,01	0,008	0,006	0,005	0,0001	0,0001	0,0001
Итого	1	0,796	0,564	0,595	0,0765	0,0467	0,0506

Итогом данного анализа, приведенного в оценочной карте сравнения конкурентных технических решений (разработок), следует, что электрохимический метод исследования проницаемости водорода через металлические фольги превосходит своих конкурентов по многим критериям, в частности, как удобство в эксплуатации, энергоэкономичность, безопасность, простота эксплуатации и т.д. Экономические критерии оценки эффективности также превосходят своих конкурентов по многим факторам. Обладая рядом преимуществ перед конкурирующими товарами, электрохимическая мембранная методика исследования проницаемости обладает высоким уровнем качества и конкурентоспособности при стандартном наборе определяющих его параметров.

4.3 SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта применяют анализ SWOT – комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Специфика данного анализа формируется несколькими этапами.

На первом этапе выявляются сильные и слабые стороны реализованного проекта в выпускной работе, которые оказывают свое действие в внешней среде. Далее выявляют Возможности, включающие в

себя любую предпочтительную ситуацию, возникающую в условиях окружающей среды проекта. Последним этапом является выявление угроз проекта, представляющих собой любую нежелательную ситуацию, тенденцию или изменение в условиях окружающей среды проекта. К конечному счету производится анализ интерактивной таблицы в форме записи сильно коррелирующих сильных сторон и возможностей, или слабых сторон и возможностей.

Итогом данного анализа является матрица SWOT, в которой приведены все составляющие данного проекта.

Таблица 10 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно исследовательского проекта:	Слабые стороны научно исследовательского проекта:
	<p>С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии.</p> <p>С2. Быстрый анализ полученных данных.</p> <p>С3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями.</p> <p>С4. Легкий интерфейс управления.</p> <p>С5. Безопасность проведения исследований.</p>	<p>Сл1. Проведение исследований исключительно при комнатной температуре.</p> <p>Сл2. Предварительная подготовка экспериментальных образцов перед исследованием.</p> <p>Сл3. Низкий уровень проникновения на рынок.</p> <p>Сл4. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца.</p> <p>Сл5. Длительный срок поставок материалов (образцов) для проведения научного исследования.</p>
Возможности:	Заявленная	Проведение

<p>V1. Быстрая оценка защитных покрытий для дальнейшего исследования.</p> <p>V2. Решение фундаментальных задач исследования.</p> <p>V3. Появление дополнительного спроса на новый продукт.</p> <p>V4. Исследования коррозионных свойств металлов.</p> <p>V5. Повышение стоимости конкурентных разработок.</p>	<p>повышенная экономичность, энергоэффективность и безопасность проекта способствует появлению дополнительного спроса на данный продукт. Также быстрый анализ полученных экспериментальных данных повлечет дополнительное решение фундаментальных задач исследования.</p>	<p>исследований исключительно при комнатных температурах способствует повышению стоимости конкурентных разработок.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Несвоевременное финансирование научного исследования при дальнейшем развитии проекта.</p> <p>У2. Развитая конкуренция технологий производства.</p> <p>У3. Ограничения на экспорт технологии.</p> <p>У4. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции.</p> <p>У5. Изменение спецификаций и стандартов на поставку экспериментальных металлических образцов запрещенного типа.</p>	<p>Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями повлечет изменение спецификаций и стандартов на поставку экспериментальных металлических образцов запрещенного типа.</p>	<p>Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца будет являться неотъемлемым фактором, представляющим собой барьер для экспорта технологии. Также низкий уровень проникновения на рынок способствует несвоевременному финансированию научного исследования при дальнейшем развитии проекта.</p>

4.4 Структура работ в рамках научного исследования

Для достижения и выполнения конкретной цели при выполнении научных исследований в выпускной квалификационной работе, необходимо формирование рабочей группы. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей. В таблице 11 приведен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования в выпускной работе.

Таблица 11 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Научный руководитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Научный руководитель
	3	Выбор направления исследований	Студент
	4	Календарное планирование работ по теме	Студент
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Студент
	6	Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	Студент
	7	Разработка экспериментальной модели	Студент
	8	Изготовление необходимых конструкций и деталей	Инженер
	9	Сборка экспериментальной установки и отработка методики работы	Студент
	10	Сопоставление результатов	Студент

		экспериментов с теоретическими исследованиями	
Обобщение и оценка результатов	11	Оценка эффективности полученных результатов	Студент
	12	Определение целесообразности проведения ОКР	Студент
Проведение ОКР			
Разработка технической документации	13	Выбор и расчет конструкции и основных частей	Студент
	14	Оценка эффективности производства и применения проектируемого изделия	Студент
	15	Проектирование основных экспериментальных компонентов	Студент
Изготовление опытного образца	16	Изготовление опытного образца	Инженер
	17	Лабораторные испытания стенда	Студент
Оформление отчета по НИР (комплекта документации по ОКР)	18	Составление пояснительной записки	Студент
	19	Составление и оформление научных публикаций	Студент

4.5 Определение трудоемкости выполнения работ

Главным фактором отражения основной части стоимости научной разработки являются трудовые зарплаты. Исходя из этого, важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Для оценки трудоёмкости выполнения научного исследования выпускной квалификационной работы используют экспертный путь, определяемый человеко-днями. Для определения ожидаемого значения трудоемкости используют следующее соотношение:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (39)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

t_{mini} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы чел.-дн.;

t_{maxi} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.-дн.

Произведем оценку трудоёмкости выполнения научного исследования для научного руководителя:

$$t_{ожі} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 5}{5} = 3,2 \text{ чел. -дн.} \quad (40)$$

Произведем оценку трудоёмкости выполнения научного исследования для студента:

$$t_{ожі} = \frac{3 \cdot 180 + 2 \cdot 360}{5} = 252 \text{ чел. -дн.} \quad (41)$$

Произведем оценку трудоёмкости выполнения научного исследования для инженера:

$$t_{ожі} = \frac{3 \cdot 10 + 2 \cdot 15}{5} = 12 \text{ чел. -дн.} \quad (42)$$

Рассчитав ожидаемую трудоемкость работ, определим продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями, по следующему соотношения:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (43)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Произведем расчет продолжительности работы выполнения научного исследования для научного руководителя:

$$T_{pi} = \frac{3,2}{3} = 1,06 \text{ раб. дн.} \quad (44)$$

Произведем расчет продолжительности работы выполнения научного исследования для студента:

$$T_{pi} = \frac{252}{3} = 84 \text{ раб. дн.} \quad (45)$$

Произведем расчет продолжительности работы выполнения научного исследования для инженера:

$$T_{pi} = \frac{12}{3} = 4 \text{ раб. дн.} \quad (46)$$

4.6 Разработка графика проведения научного исследования

Для проведения научного исследования, представленного в выпускной квалификационной работе, выбирают специальную узко направленную научную тему. Для этого строится специальный ленточный график проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Для построения графика необходимо перевести рабочие дни в календарные дни, для чего воспользуемся следующим соотношением:

$$T_{ki} = T_{pi} k_{\text{кал}}, \quad (47)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности, определяющийся выражением:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (48)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Рассчитаем коэффициент календарности:

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 51 - 66} = 1,471 \quad (49)$$

Произведем перевод рабочих дней в календарные дни для научного руководителя, для чего воспользуемся следующим соотношением:

$$T_{ki} = 1,06 \cdot 1,471 = 1,56 \sim 2 \text{ кал. дн.} \quad (50)$$

Произведем перевод рабочих дней в календарные дни студента, для чего воспользуемся следующим соотношением:

$$T_{ki} = 84 \cdot 1,471 = 123,5 \sim 123 \text{ кал. дн.} \quad (51)$$

Произведем перевод рабочих дней в календарные дни инженера, для чего воспользуемся следующим соотношением:

$$T_{ki} = 4 \cdot 1,471 = 5,88 \sim 6 \text{ кал. дн.} \quad (52)$$

Таблица 12 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ									Исполнит.			Длител. работ в рабочих днях T_{pi}			Длител. работ в календар. днях T_{ki}		
	t_{\min} , чел-дни			t_{\max} , чел-дни			$t_{\text{ож}}^i$, чел-дни											
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
Разработка технического задания	1			3			3,2			Научный рук.			1			1,6		
Выбор направлений исследований	2	28		5	26		1,4	27,2		Научный рук. Студент			9	3,9		0,69	13,3	
Теоретические и экспериментальные исследования		24	3		28	5		25,6	3,8	Студент Инженер				8,5	1,3		12,6	1,8
Обобщение и оценка результатов		28			39			32,4		Студент				10,8			15,9	

Оформление отчета по НИР (комплекта документации по ОКР)	Изготовление опытного образца	Разработка технической документации
32	18	23
	8	
40	29	36
	16	
35,2	22,4	28,2
	11,2	
Студент	Студент	Студент
	Инженер	
11,7	7,5	9,4
	3,7	
17,3	10,9	13,8
	5,4	

На основании таблицы 12 построим календарный план-график.

Таблица 13 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме «Разработка экспериментальной установки STEP для исследования электрохимической проницаемости водорода через металлические фольги»

№ работ	Вид работ	Исполнит.	$T_{к\bar{i}}$ кал. дн.	Продолжительность выполнения работ															
				январь			февраль			март			апрель			май			
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Разработка технического задания	Науч. рук.	1,6																
2	Выбор направления исследований	Студент, Науч. рук.	13,3																
			0,69																
3	Теоретические и экспериментальные исследования	Студент, Инженер	12,6																
			1,8																

4	Обобщение и оценка результатов	Студент	15,9						
5	Разработка технической документации	Студент	13,8						
6	Изготовление опытного образца	Студент, Инженер	10,9						
			5,4						
7	Оформление отчета по НИР	Студент	17,3						

Таблица 14 – Исполнители календарного план-графика

Научный руководитель	
Студент	
Инженер	

4.7 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

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

- приобретаемые со стороны сырье и материалы;
- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции;
- покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, подвергающиеся в дальнейшем монтажу или дополнительной обработке;

- сырье и материалы, покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, используемые в качестве объектов исследований и для эксплуатации, технического обслуживания и ремонта изделий.

Таблица 15 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., руб.			Затраты на материалы, (З _м), руб.		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Оргстекло	см ³			25			21			525
Болт	шт.		4			12			48	
Гайка	шт.		4			7			28	
Шайба	шт.		4			5			20	
Стекло колба	шт.		2			160			320	
Трубка электрохимическая	см.		30			3			90	
Прокладка резиновая	шт.		4			30			120	
Герметик силиконовый	шт.		1			128			120	
Серная кислота	см ³	1000			2,2			2200		
Лист титана ВТ1-0	см ²	20			19			380		
Медные провода	см.		30			2			60	
Вольтметр	шт.		1			560			560	
Халат для электрохимии	шт.	1			490			490		
Резиновые перчатки	шт.	5			21			105		
Итого								3175	1366	525

4.8 Основная заработная плата исполнителей темы

Для вычисления основной заработной платы необходимо учесть научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, участвующих в выполнении выпускной квалификационной работе.

Для расчета основной заработной платы необходимо сформировать баланс рабочего времени, приведенного в таблице 17.

Таблица 17 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент	Инженер
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	73	73	73
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	31	62	31
Действительный годовой фонд рабочего времени	261	230	261

Таблица 18 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _{гс} , руб.	З _{дн} , руб.	Г _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.	З _{зп} , руб.
Руководитель	14584	290,5	10	9479,8	10806,8
Студент	1700	66,8	51,8	1700	1700
Инженер	7292	290,5	5	9479,8	10806,8
Итого					23313,6

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_g}, \quad (53)$$

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

M – 10,4 месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{окд} \cdot 0,5 + k, \quad (54)$$

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

$Z_{окл}$ – рабочий оклад работника;

k – районный коэффициент, равный 30% от $Z_{окл}$.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) инженера рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{окд} + k, \quad (55)$$

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

$Z_{окл}$ – рабочий оклад работника;

k – районный коэффициент, равный 30% от $Z_{окл}$.

4.9 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата исполнителей выпускной работы учитывается согласно Трудовому кодексу РФ, т.е. выплат связанных с обеспечением гарантий и компенсаций.

Для расчета дополнительной заработной платы воспользуемся следующей формулой:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (56)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы, равный 0,14.

Таблица 19 – Расчёт дополнительной заработной платы

Исполнители	$Z_{осн}$, руб.	$Z_{доп}$, руб.
Научный руководитель	9479,8	1327
Студент	-	-
Инженер	9479,8	1327

4.10 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

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

Для расчета отчислений во внебюджетные фонды воспользуемся формулой:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (57)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды, равный 27,1%.

Таблица 20 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Научный руководитель	9479,8	1327
Инженер	9479,8	1327
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	27,1%	
Итого		
Научный руководитель	2868,8	
Инженер	2868,8	

4.11 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и

телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k \cdot \sum Z_{\text{зп}} = 17482,2, \quad (58)$$

где k – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 70-80%.

4.12 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Формирование бюджета научно-исследовательского проекта является основой для определения бюджета затрат проекта, и формируется исходя их вышеприведенных расчетов. Результатом является таблица 21 – расчет бюджета затрат НИИ.

Таблица 21 – Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Научный руководитель	Студент	Инженер
1. Материальные затраты НИИ	3175	1366	525
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	12000	560	
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	9479,8	1700	9479,8
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	1327	–	1327
5. Отчисления во внебюджетные	2868,8	–	2868,8

фонды			
6. Накладные расходы	8742	–	8742
7. Бюджет затрат НТИ	37592,6	3626	22942,6
Итого	64161,2		

Выводы

Для исследования водородной проницаемости через металлические фольги методом электрохимического проникновения, была разработана и сконструирована экспериментальная установка STEP, позволяющая исследовать проницаемость водорода через металлические фольги, а также производить сравнение методов защиты от проникновения водорода и оценку их эффективности при исследовании процессов сорбции водорода металлическими фольгами до нанесения защитным покрытий и после, с использованием электрохимической мембранной методики.

Бюджет затрат, приведенный в таблице 15 обусловлен необходимостью разработки экспериментальной методики для быстрого и качественного исследования водородопроницаемости в металлических фольгах, а также непосредственной реализации оценки различных защитных покрытий, необходимых для дальнейшего исследования при высоких температурах.

Полученные в ходе исследования результаты, при затрате 64161,3 рублей на реализацию, могут быть использованы для дальнейших исследований систем металл-водород в условиях высоких температур, а также в целях разработки защитных методик подготовки образцов посредством нанесения покрытий и модификации поверхностного слоя. Работа имеет большую практическую ценность и в полной мере способствует решению многих фундаментальных задач.

5. Социальная ответственность

Описание рабочего места

В данном разделе рассмотрены вопросы, связанные с организацией рабочего места в соответствии с нормами производственной санитарии, техники производственной безопасности и охраны окружающей среды.

В данной работе рассмотрена установка Gas Reaction Controller, для наводороживания металлических образцов при высокой температуре и высоком давлении, которая является лабораторной установкой.

Под проектированием рабочего места понимается целесообразное пространственное размещение в горизонтальной и вертикальной плоскостях функционально взаимоувязанных средств производства (оборудования, оснастки, предметов труда и др.), необходимых для осуществления трудового процесса.

При проектировании рабочих мест должны быть учтены освещенность, температура, влажность, давление, шум, наличие вредных веществ, электромагнитных полей и другие санитарно-гигиенические требования к организации рабочих мест.

При проектировании лаборатории необходимо уделить внимание и охране окружающей среды, а в частности, организации безотходного производства.

Также необходимо учитывать возможность чрезвычайных ситуаций. Так как лаборатория находится в городе Томске, наиболее типичной ЧС является мороз. Так же, в связи с неспокойной ситуацией в мире, одной из возможных ЧС может быть диверсия.

5.1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды

В лаборатории, где находятся различные электроустановки, магнетрон, а также используется метан в качестве исходного продукта,

могут быть следующие вредные факторы: наличие - а) не комфортных метеоусловий; б) вредных веществ; в) производственного шума; г) недостаточной освещенности;

5.1.1. Метеоусловия

Микроклимат в производственных условиях определяется следующими параметрами:

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

При высокой температуре воздуха в помещении кровеносные сосуды кожи расширяются, происходит повышенный приток крови к поверхности тела, и выделение тепла в окружающую среду значительно увеличивается. При низкой температуре окружающего воздуха реакция человеческого организма иная: кровеносные сосуды кожи сужаются, приток крови к поверхности тела замедляется, и теплоотдача конвекцией и излучением уменьшается. Таким образом, для теплового самочувствия человека важно определенное сочетание температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне.

Повышенная влажность воздуха ($\phi > 85\%$) затрудняет терморегуляцию организма, т.к. происходит снижения испарения пота, а пониженная влажность ($\phi < 20\%$) вызывает пересыхание слизистых оболочек дыхательных путей.

Оптимальные и допустимые показатели температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 1 [ГОСТ 12.1.005-88].

Для обеспечения оптимальных и допустимых показателей микроклимата в холодный период года следует применять средства защиты рабочих мест от остекленных поверхностей оконных проемов, чтобы не было

охлаждения. В теплый период года необходимо предусмотреть защиту от попадания прямых солнечных лучей.

Работы делятся на три категории тяжести на основе общих энергозатрат организма. Работа, относящаяся к инженерам – разработчикам, относится к категории легких работ. Допустимые значения микроклимата для этого случая даны в таблице.

Таблица 22 – Требования к микроклимату

Период года	Категория работы	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	средняя	19 – 24	15 - 75	≤ 0.1
Теплый	средняя	20 - 28	15 - 75	≤ 0.2

Одними из основных мероприятий по оптимизации микроклимата и состава воздуха в производственных помещениях являются обеспечение надлежащего воздухообмена и отопления, тепловая изоляция нагретых поверхностей оборудования, воздухопроводов и гидротрубопроводов.

5.1.2. Вредные вещества

Определения содержания водорода в образцах осуществлялось анализатором водорода RHEN-602 – это инструмент на платформе Windows, для определения концентрации водорода в образце, методом нагрева или плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа, работа которого производится за счет питания от сети переменного тока напряжением 220 В. Работая на газоанализаторе RHEN-602 возможно воздействие вредных и опасных факторов, негативно влияющих на здоровье сотрудников, которыми являются:

- опасность поражения химическими веществами;
- работа с газовыми баллонами;

Работа в условиях высокой температуры сопровождается интенсивным потоотделением, что приводит к обезвоживанию организма, потере минеральных солей и водорастворимых витаминов, вызывает серьезные и стойкие изменения в деятельности сердечно-сосудистой системы, увеличивает частоту дыхания, а также оказывает влияние на функционирование других органов и систем – ослабляется внимание, ухудшается координация движений, замедляется реакция и т.д. При работе на газоанализаторе важно отметить, что запрещается прикасаться к высоко разогретым элементам экспериментального комплекса, во избежание получения термических ожогов при работе.

При работе на газоанализаторе возможно поражение химическими веществами, которые при попадании в атмосферу могут воздействовать на работников, а также заражать воздух, разные предметы и материалы. Для защиты от поражения химических веществ следует выполнять комплекс мероприятий, проводимых с целью предотвращения или ослабления воздействия на сотрудников химической обстановки, а также точное соблюдение правил технической эксплуатации.

При утечке газа из баллона возможно удушье, отравление, а также возгорание и взрыв, поэтому необходимо знать и неукоснительно соблюдать правила пользования газовыми приборами. Проверить целостность газового баллона и прочность его крепления, наличие видимых повреждений. Вентиль газового баллона и резьба должны находиться в исправленном состоянии, редуктор должен соответствовать газу в баллоне.

Водород технический газообразный должен изготавливаться в соответствии с требованиями ГОСТ 3022-80 "Водород технический. Технические условия." по технологическим регламентам, утвержденным в установленном порядке. Требования ГОСТ 3022-80 распространяются на технический водород, получаемый из азотоводородной смеси и электролизом

воды. Применяемый в химической, нефтехимической, металлургической, фармацевтической, электронной и других отраслях промышленности. Формула H_2 .

Молекулярная масса (по международным атомным массам 1985 г.) - 2,016. В зависимости от назначения технический водород выпускается в сжатом и несжатом виде двух марок:

А - используется в электронной, фармацевтической, химической промышленности, в порошковой металлургии: для осаждения тугоплавких соединений из окислов металлов; при спекании изделий из порошковых материалов, содержащих хром и нержавеющие стали;

Б - используется в электронной, химической, цветной металлургии, фармацевтической промышленности, промышленности средств связи и в энергетике.

Таблица 23 – технические нормы

Наименование показателя	Норма для марки	
	А	В
Объемная доля водорода в пересчете на сухой газ, % не менее	99,99	99,95
Суммарная объемная доля кислорода и азота, не более	0,01	0,05
Массовая концентрация водяных паров при 20°C и 101,кПа (760 мм рт.ст.), г/см ³ , не более:		
1. в трубопроводах	0,5	0,5
2. в баллонах под давлением	0,2	0,2

Требования безопасности

Водород – бесцветный горючий газ без запаха. Плотность водорода при нормальных условиях равна 0,09 кг/м³; плотность по воздуху - 0,07 кг/м³; теплота сгорания-28670 ккал/кг; минимальная энергия зажигания - 0,017 мДж. С воздухом и кислородом образует взрывоопасную смесь. Смесь

с хлором (1:1) на свету взрывается; с фтором водород соединяется со взрывом в темноте; смесь с кислородом (2:1)-гремучий газ. Пределы взрываемости: с воздухом 4 - 75 об. %, с кислородом 4,1 - 96 об. %.

Взрывоопасные смеси водорода с воздухом относятся к категории II С, группе T1 по ГОСТ 12.1.011-78. Температура самовоспламенения водорода 510°C. Водород физиологически инертен; при высоких концентрациях вызывает удушье. Наркотическое действие проявляется при высоких давлениях.

При работе в среде водорода необходимо пользоваться изолирующим противогазом (кислородным или шланговым).

Эксплуатация баллонов, наполненных газообразным водородом, а также контейнеров-реципиентов с водородом должна проводиться в соответствии с правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденными Госгортехнадзором РФ.

5.1.3. Производственный шум

Вентиляция производственных помещений предназначена для уменьшения запыленности, задымленности и очистки воздуха от вредных выделений производства, а также для сохранности оборудования. Она служит одним из главных средств оздоровления условий труда, повышения производительности и предотвращения опасности профессиональных заболеваний. Система вентиляции обеспечивает снижение содержания в воздухе помещения пыли, газов до концентрации не превышающей ПДК. Проветривание помещения проводят, открывая форточки. Проветривание помещений в холодный период года допускается не более однократного в час, при этом нужно следить, чтобы не было снижения температуры внутри помещения ниже допустимой. Воздухообмен в помещении можно значительно сократить, если улавливать вредные вещества в местах их выделения, не допуская их распространения по помещению. Для этого

используют приточно-вытяжную вентиляцию. Кратность воздухообмена не ниже 3.

Предельно допустимый уровень (ПДУ) шума - это уровень фактора, который при ежедневной (кроме выходных дней) работе, но не более 40 часов в неделю в течение всего рабочего стажа, не должен вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений. Соблюдение ПДУ шума не исключает нарушения здоровья у сверхчувствительных лиц.

Допустимый уровень шума ограничен ГОСТ 12.1.003-83 и СанПиН 2.2.4/2.1.8.10-32-2002. Максимальный уровень звука постоянного шума на рабочих местах не должно превышать 80 дБА. В нашем случае этот параметр соответствовал значению 75 дБА.

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ.

СКЗ

- устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
- изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения;
- применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

СИЗ

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

5.1.4. Освещенность

Согласно СНиП 23-05-95 в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при

постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 200 Лк.

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

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

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

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения $A = 6$ м, ширина $B = 4.5$ м, высота = 3,5 м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1,0$ м. Согласно СНиП 23-05-95 необходимо создать освещенность не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения:

$$S = A \times B,$$

где A – длина, м;

B – ширина, м.

$$S = 6 \times 4.5 = 27 \text{ м}^2$$

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_c = 50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{II} = 70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым

выделением пыли равен $K_3 = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Выбираем лампу дневного света ЛД-40, световой поток которой равен $\Phi_{ЛД} = 2600$ Лм.

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОДОР-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1227 мм, ширина – 265 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda = 1,1$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,5$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$H = h_n - h_p,$$

где h_n – высота светильника над полом, высота подвеса,

h_p – высота рабочей поверхности над полом.

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОДОР: $H = 3,5$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = H - h_p - h_c = 3,5 - 0,8 - 0,5 = 2,2 \text{ м.}$$

Расстояние между соседними светильниками или рядами определяется по формуле:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2,2 = 2,42 \text{ м}$$

Число рядов светильников в помещении:

$$Nb = \frac{B}{L} = \frac{4,5}{2,42} = 2,045 \approx 2$$

Число светильников в ряду:

$$Na = \frac{A}{L} = \frac{6}{2,42} = 2,72 \approx 2$$

Общее число светильников:

$$N = Na \cdot Nb = 2 \cdot 2 = 4$$

Расстояние от крайних светильников или рядов до стены определяется по формуле:

$$l = \frac{L}{3} = \frac{2,42}{3} = 0,8 \text{ м}$$

Размещаем светильники в два ряда. На рисунке 2 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

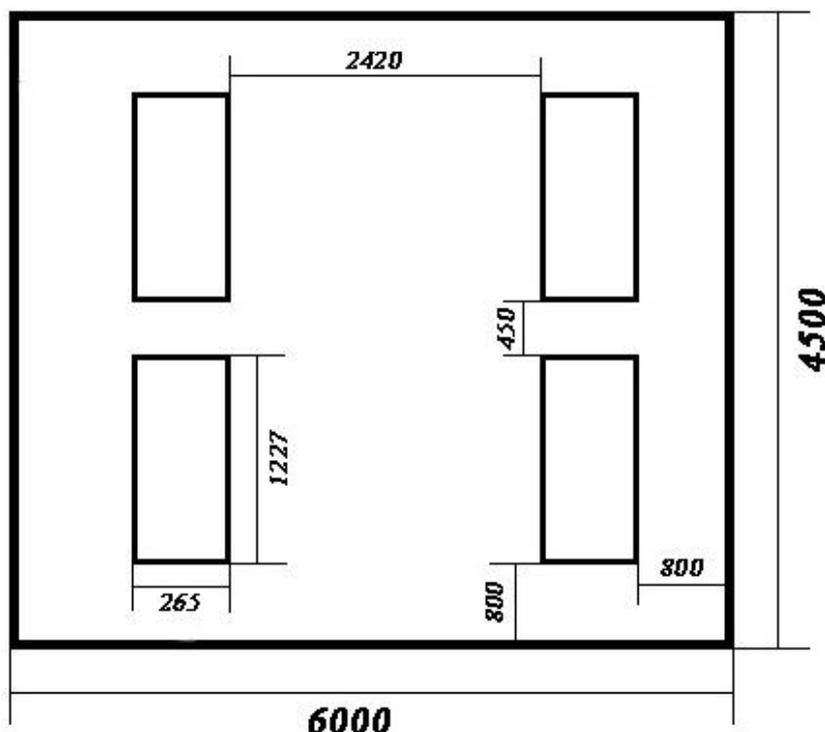


Рисунок 36 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A + B)} = \frac{6 \cdot 4,5}{2,0 \cdot (6 + 4,5)} = 1,3$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при $\rho_{\text{П}} = 70 \%$, $\rho_{\text{С}} = 50\%$ и индексе помещения $i = 1,3$ равен $\eta = 0,47$.

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{200 \cdot 6 \cdot 4,5 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,47} = 2369,68 \text{ лм}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% \leq 20\%;$$
$$\frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% = \frac{2600 - 2369,68}{2600} \cdot 100\% = 5,5\%.$$

Таким образом: $-10\% \leq 5,5\% \leq 20\%$, необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

5.2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды

5.2.1. Факторы электрической природы

Управление установками осуществляется с помощью ЭВМ. Дисплеи персональных компьютеров и системные блоки являются источниками электромагнитного излучения. Последствия регулярной работы с компьютером без применения защитных средств: заболевания органов зрения, болезни сердечно-сосудистой системы, заболевания желудочно-кишечного тракта, кожные заболевания, различные опухоли. Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы нормируются в соответствии с санитарными нормами и правилами СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Допустимая напряжённость электрического поля: 25 В/м (5Гц-2кГц) и 2,5 В/м (2-400 кГц). Продолжительность непрерывной работы с ПЭВМ не должна превышать 2 ч. Безопасность при работе с ПК может быть обеспечена за счет рационального размещения компьютеров в помещениях, правильной организации рабочего дня пользователей, а также за счет применения средств повышения контраста и защиты от бликов на экране, электромагнитных излучений и электростатического поля.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

—увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);

—применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

5.2.2. Факторы пожарной и взрывоопасной природы

Согласно нормам пожарной безопасности, в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г, Д, а здания - на категории А, Б, В, Г и Д.

Категории взрывопожарной и пожарной опасности помещений и зданий определяются для наиболее неблагоприятного в отношении пожара или взрыва периода исходя из вида находящихся в аппаратах и помещениях горючих веществ и материалов, их количества и пожароопасных свойств, особенностей технологических процессов.

Помещение лаборатории по степени пожароопасности относится к категории А, т.е. помещения в которых находятся горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости.

При обнаружении неисправностей работы газоанализатора RHEN-602 необходимо выполнить следующие действия:

- выйти из программы;
- отключить питание компьютера;
- отключить газоанализатора RHEN-602 от электросети;
- известить об этом вышестоящего руководителя;

В случае обнаружения утечки газа из баллона немедленно прекратить подачу газа из баллона и сообщить об аварийной ситуации непосредственному руководителю.

При возникновении возгорания необходимо немедленно прекратить работу, закрыть баллон с газом, отключить электрооборудование, позвонить в подразделение пожарной охраны по телефону 01 или 010, сообщить о

случившемся руководителю подразделения и приступить к тушению огня первичными средствами пожаротушения.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

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

Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например ОП-5.

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

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу (рисунок 37).

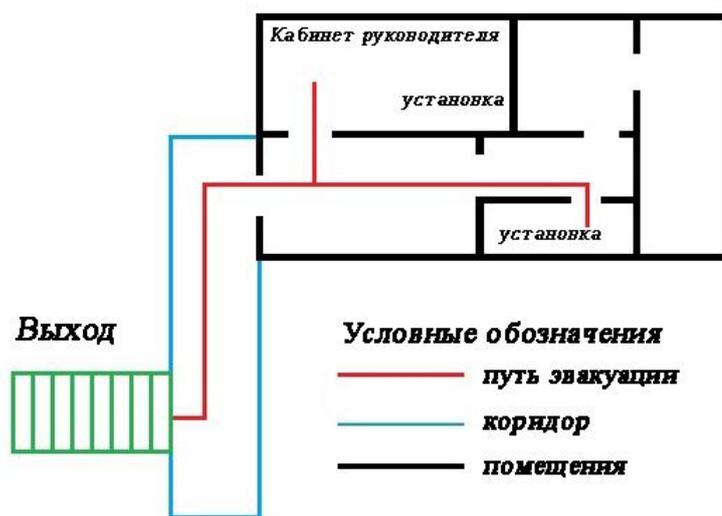


Рисунок 37 – План эвакуации из лаборатории.

5.3. Охрана окружающей среды

Охрана окружающей среды - это комплексная проблема и наиболее активная форма её решения - это сокращение вредных выбросов промышленных предприятий через полный переход к безотходным или малоотходным технологиям производства.

Для перехода к безотходным производствам в лаборатории необходимо осуществлять сбор водорода в специальные емкости (в настоящее время он выпускается в воздух).

Так же необходимо позаботиться о отдельных контейнерах для отходов бытового характера: отдельные мусорные баки для бумаги, стекла, металлических частей, пластика. Необходимо заключить договор с компанией, вывозящей мусор, чтобы она обеспечивала доставку разделенных отходов фирмам, занимающимся переработкой отходов.

5.4. Защита в ЧС

При обнаружении неисправностей работы газоанализатора RHEN-602 необходимо выполнить следующие действия:

- выйти из программы;
- отключить питание компьютера;
- отключить газоанализатора RHEN-602 от электросети;
- известить об этом вышестоящего руководителя;

В случае обнаружения утечки газа из баллона немедленно прекратить подачу газа из баллона и сообщить об аварийной ситуации непосредственному руководителю.

При возникновении возгорания необходимо немедленно прекратить работу, закрыть баллон с газом, отключить электрооборудование, позвонить в подразделение пожарной охраны по телефону 01 или 010, сообщить о случившемся руководителю подразделения и приступить к тушению огня первичными средствами пожаротушения.

При поражении работника электрическим током необходимо как можно скорее освободить пострадавшего от воздействия электрического тока, проверить состояние пострадавшего и вызвать при необходимости скорую помощь. До приезда скорой помощи оказать пострадавшему необходимую первую помощь или, при необходимости, организовать доставку пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение, о произошедшем несчастном случае поставить в известность руководителя структурного подразделения.

Достижение критически низких температур может привести к авариям систем теплоснабжения и жизнеобеспечения, приостановке работы оборудования. Обеспечение устойчивости теплоснабжения достигается за счет запасных автономных источников теплоснабжения, кольцевания системы, заглубления теплотрасс.

Для обеспечения безопасности работника, предотвращения хищений и проникновения посторонних лиц на предприятие следует использовать ряд мер безопасности: контрольно-пропускной пункт, системы видеонаблюдения, круглосуточная охрана, оповещающие системы безопасности при несанкционированном проникновении на предприятие в нерабочее время.

5.5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

- ГОСТ 12.1.045-84 Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля.
- ГОСТ 7399-97 Провода и шнуры на напряжение до 450/750 В.
- ГОСТ 13109-97 Нормы качества электрической энергии в системах электроснабжения общего назначения.
- ГОСТ 58571.3-94 Электроустановки зданий. Требования по обеспечению безопасности. Защита от поражения электрическим током.
- СНиП 31-110-2003 Проектирование и монтаж Электроустановок жилых и общественных зданий.
- СНиП 3.05.06-85 от 01.07.1986 г. Электротехнические устройства.

Опасность действия высокой температуры:

- ГОСТ 2408.4-98 Топливо твердое минеральное. Метод определения углерода и водорода сжиганием при высокой температуре.
- ГОСТ 12.2.007.0-75 Изделия электротехнические. Общие требования безопасности.
- ГОСТ 30331.4-95 Часть 4. Требования по обеспечению безопасности. Защита от тепловых воздействий.

Нормативными значениями максимальных температур доступных для прикосновения частей электрооборудования при нормальных условиях работы, для ГОСТа 30331.4-95 Часть 4, приведены в таблице №23.

Таблица 25 – Нормативными значениями максимальных температур

Доступные для прикосновения части электрооборудования	Материал доступных частей	Максимальные температуры, °С
Ручки управления	Металл	55
	Не металл	65
Части, не предназначенные	Металл	70

для удерживания руками	Не металл	80
Части, не предназначенные для прикосновения при нормальных условиях обслуживания	Металл	80
	Не металл	90

– ГОСТ Р ИСО 6942-2007 Одежда для защиты от тепла и огня. Методы оценки материалов и пакетов материалов, подвергаемых воздействию источника теплового излучения.

Опасность поражения химическими веществами:

– ГОСТ Р ИСО 17491-4-2009 Одежда специальная для защиты от химических веществ.

– ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

Опасность при работе с газовыми баллонами:

– инструкция № 2-07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением.

– ГОСТ Р ИСО 11439-2010 Газовые баллоны. Баллоны высокого давления для хранения природного газа. Технические условия.

– ГОСТ 9909-81 Основные нормы взаимозаменяемости. Резьба коническая вентиля и баллонов для газов.

Нормативными значениями номинальных профилей резьбы (наружной и внутренней) и размеры его, для ГОСТа 9909-81, приведены в таблице №24.

Таблица 26 – Нормативными значениями номинальных профилей резьбы

Шаг P	$H = 0,96 P$	$H_1 = 0,64 P$	$H/6 = 0,16 P$	$R = 0,13 P$
1,814	1,742	1,161	0,290	0,249

– ГОСТ Р 51982-2002 Регуляторы давления для газовых аппаратов с давлением на входе до 20 кПа. Общие технические требования и методы испытаний.

Микроклимат:

– ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные помещения.

Параметры микроклимата в помещении.

– ГОСТ 12.1.005 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

– СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

– ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

– ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях.

– СНиП 23-05-95 от 01.01.1996. Естественное и искусственное освещение.

– СНиП 21-01-97 от 1998-01-01 Пожарная безопасность зданий и сооружений.

5.6. Графические материалы

1) Освещенность на рабочем месте;

2) План эвакуации из лаборатории.

Заключение

Для исследования водородной проницаемости через металлические фольги методом электрохимического проникновения, была разработана и сконструирована экспериментальная установка STEP, позволяющая реализовать процесс одностороннего наводороживания экспериментальных образцов. Выбор экспериментальной установки осуществлялся в связи с возможностью легкости ее реализации, и в тоже время эффективности метода проведения исследований водородной проницаемости на ней. Была разработана методика работы на сконструированной экспериментальной установке STEP для исследования водородной проницаемости через металлические фольги методом электрохимического проникновения и проведена апробация установки и интерпретация данных, необходимых для исследования диффузионных характеристик в системе металл-водород на экспериментальных образцах.

Исследуя образцы циркониевого сплава, была получена кинетическая характеристика электродного потенциала от времени катодной поляризации для фольги циркониевого сплава Э110 толщиной 50 мкм при постоянной плотности тока в 30 mA/cm^2 в течение 100 минут при комнатной температуре. Анализируя полученные данные, был определен коэффициент диффузии водорода в фольге циркониевого сплава Э110 при комнатной температуре, который составил $D = 1,45 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Также был определен коэффициент диффузии водорода в образцах циркониевого сплава Э110 толщиной 100 мкм облученного импульсным электронным пучком при постоянной плотности тока 30 mA/cm^2 в течение 1000 минут, который составил $D = 50,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Полученные экспериментальные данные коэффициента диффузии водорода в образцах титанового и циркониевого сплава сопоставимы с теоретическими данными, что подтверждает правильную работоспособность экспериментального стенда.

Для исследования водородной проницаемости через металлические фольги при высоких температурах и давлении была разработана и сконструирована система для экспериментальной установки Gas Reaction Controller.

Исследуя образцы титанового сплава VT1-0 были получены результаты: при толщине образца 50 мкм, температуре 650°C, давлении 2 атм водород прошел через образец за 1500 с; при толщине образца 50 мкм с нанесенным слоем никеля на одну сторону образца, температуре 650°C, давлении 2 атм водород прошел через образец за 1750 с. Так же были рассчитаны коэффициенты диффузии, для чистого титана он составил $D = 27,78 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, а для образца с нанесенным слоем никеля на одну сторону составил $D = 23,81 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Полученные результаты хорошо коррелируют с теоретическими и экспериментальными данными полученными другими авторами.

Таким образом можно сделать вывод, что сконструированная система была правильно разработана и собрана, а получаемые результаты являются достоверными.

Список источников

1. Lider A.M., Pushilina N.S., Kudiyarov V.N., Kroening M. Investigation of hydrogen distribution from the surface to the depth in technically pure titanium alloy with the help of glow discharge optical emission spectroscopy // *applied Mechanics and Materials* Vol. 302 (2013) pp. 92–96.
2. Madina V., Azkaratel I. Compativility of materials with hydrogen. Particular case: hydrogen embrittlement of titanium alloys // *International Journal of Hydrogen Energy* 34 92009) 5976–5980.
3. McRage G.A., Coleman C.E., Leitch B.W. Thw first step for delayed hydride cranking in zirconium alloys // *Journal of Nuclear Materials* 396 (2010) 130–143.
4. Кудияров В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Кренинг Х.В. Особенности распределения водорода в титане ВТ1-0 в зависимости от способа насыщения: электролитическим способом и методом Сивертса // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2012. – № . 11 – С. 10–15.
5. Broom D.P., Moretto P. Accuracy in hydrogen sorption measurements // *Journal Alloys and Compounds* 446–447 (2007) 687–691.
6. Cheng H.H., Deng X.X., Li S.L. et al. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – № 32. – P. 3046–3053.
7. Denis Levchuk, Harald Bolt, Max Dobeli, Simon Eggenberger, beno Widrig, Jurgen Ramm. Al–Cr–O thin films as an efficient hydrogen barrier // *Surface & Coating Technology* 202 (2008) 5043–5047.
8. Dong C.F., Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. Effects of hydrogen–charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen–induced cranking // *international Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9897–9884
9. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Металлургия, 1979.-221 с.
10. Верт Ч. Водород в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты / Под ред.

- Г. Алефельда, И. Фелькля. – М.: Мир, 1981.-390 с.
11. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. - М., Metallurgia, 1974.
 12. Верт Ч. Водород в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. – М.: Мир, 1981.-390 с.
 13. А.А. Писарев, И.В., Цветков, Е.Д. Маренков, С.С. Ярко Проницаемость водорода через металлы. – Москва, 2008.-144 с.
 14. T. Casanova, J. Crousier, Corros. Sci. 38 (n° 9) (1996) 1535-1544
 15. P. Manolatos, These de Doctorat, Ecole Nationale superieure des Mines de Paris, (1989) 279
 16. M.A.V Devanathan, Z. Stachursky, The Royal Society 270 (1962) 90-102.
 17. J. Bouhattate, S. Frappart, X. Feaugas, Comsol Conf. 2009, Milan (2009)
 18. M.A.V Devanathan, Z. Stachursky, The Royal Society 270 (1962) 90-102/
 19. Alfons H.M. Krom and Ad Bakker // Hydrogen Trapping Models in Steel
 20. Гельд П.В. Водород в металлах и сплавах. М.: Metallurgia. 1974. 272 с.
 21. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металлов. М.: Metallurgia. 1979. 221 с.
 22. Bouraoui R., Cornet M., Talbot-Besnard S. // C. R. Acad. Sci. 1973. V. 277. N. 5. P. 231
 23. М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Химия подгруппы титана – Л.: Наука, 1980, - 175с.
 24. Б. С. Бокштейн. Диффузия в металлах. М.: Metallurgia. 1978. 248 с.
 25. Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В.

Диффузия водорода в субмикроструктурном титане // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – № 2. – С. 55–59.

26. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл – водород. – Томский политехнический университет, 2008.-268 с.

27. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород. – М.: Энергоатомиздат; Томск: СТТ, 2004.-270 с.

28. Lunarska Ellina, Chernyayeva O., Lisovytskiy D., Zachariasz R. Softening of α -Ti by electrochemically introduced hydrogen // Materials Science and Engineering. 2010. P. 181-189.

29. Okamoto H., Mizuno K., Kobayashi T., Fujiki F., Furuya Y., Hirano K. Evaluation of hydrogen diffusion in alpha-titanium by diffraction-enhanced X-ray imaging technique/ Proc/ 8th Int. Conf. X-ray Microscopy IPAP Conf. Series 7. P. 297-299.

30. Xu J.J., Cheung H.Y., Shi S.Q. Mechanical properties of titanium hydride // Journal of Alloys and Compounds 436. 2007. P. 82-85.

31. Востряков А. А., Пастухов Э. А., Сидоров Н. И, Ченцов В. П.. Высокотемпературная диффузия водорода в цирконии, ниобии, тантале. Расплавы. 2012.

32. Барышева Т.В., Анисимова И.А., Гуськова Е.И., Ермолова М.И. Диффузия водорода в титановых и циркониевых сплавах. Расплавы. 1977.

33. Черняева Т. П., Стукалов А. И., Грицина В. М. Поведение кислорода в цирконии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физики радиационных повреждений и радиационное материаловедение (77). – 2000. – №2. – С. 71-85.

34. Дуглас Д. Л. Металловедение циркония. Пер. с англ. / Под ред. Займовского А. С. — М.: Атомиздат, 1975. — 360 с.

35. Azhazha V. M., Butenko I. N., Borts B. V., Vakhrusheva V. S., Vyugov P. N., Vyugov N. P., LindtK. A., Nekludov I. M., Petelgusov I. A., Savchenko V. I. Alloy Zr1Nb for atomic energy in Ukraine // International Conference: Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy. – 2006. – P. 636-644.
36. Иванова О. С., Адамова А. С., Тарараева Е. М., Трегубов И. А. Структура сплавов циркония. М.: Наука, 1973. – 200 с.
37. Миллер Г. Л. Цирконий. – М.:, 1985. – 199 с.
38. Seungjin Oh, Changheui Jang, Jun Hwan Kim, Yong Hwan Jeong. Effect of Nb on hydrogen embrittlement of Zr-xNb alloys // Materials Science and Engineering. – 2010. – №527. –P. 1306-1313.
39. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в четырех томах. Том 4. Книга 1. Элементы Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, La, Th, U, Pu, Li, Na, K, Rb, Cs и их соединения. Книга 2. Таблицы термодинамических свойств. / Отв. ред. В. П. Глушко / Зам. отв. ред. Л. В. Гурвич. М.: Наука. – 1982.
40. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1981. — 232 с.
41. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Лидер А. М., Тюрин Ю. И., Пушилина Н. С., Иванова С. В. Водородопроницаемость сформированных электронной обработкой защитных покрытий циркониевых сплавов // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, 2010. т. – №3. – С. 96-102.
42. Чернов И. П., Иванова С. В., Кренинг М. Х., Коваль Н. В., Ларионов В. В., Лидер А. М. Пушилина Н. С., Степанова Е. Н., Степанова О. М., Черданцев Ю. П. Свойства и структурное состояние поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным

пучком и насыщенного водородом // Журнал технической физики. – 2012. – т. 82, вып.3. – С. 81-87.

43. Lider A. M. , Chernov I. P. , Cherdantsev Y. P. , Pushilina (Tomina) N. S. , Stepanova O. M. , Garanin G. V. Physical-Mechanical Properties and the Hydrogen Absorption of Irradiation by a Pulsed Electron Beam Zirconium Alloy Zr-1%Nb // 16th International Symposium of High Current Electronics: Proceedings, Томск, 19-24 Сентября 2010. - Tomsk: Publishing House of the IOA SB RAS, 2010 – P. 541-544.

44. Довбня А. Н., Лавриненко С. Д., Закутин В. В., Аксёнова А. Н., Решетняк Н. Г., Пилипенко Н. Н., Пелых В. Н., Толмачева Г. Н. Модификация поверхности циркония и сплава Zr1%Nb электронным пучком ускорителя на основе магнетронной пушки // Вопросы атомной науки и техники. – 2011. – № 2. – С. 39-45.

45. Yu-kuiGao. Influence of pulsed electron beam treatment on microstructure and properties of TA15 titanium alloy // Applied Surface Science. – 2012. – № 264. – P. 633-635.

46. Yu-kuiGao. Surface modification of TA2 pure titanium by low energy high current pulsed electron beam treatments // Applied Surface Science. – 2011. – № 257. – P. 7455-7460.

47. Zhang X. D., Hao S. Z., Li X. N., Dong C., Grosdidier T. Surface modification of pure titanium by pulsed electron beam // Applied Surface Science. – 2011. – № 257. – P. 5899-5902.

48. M.A.V Devanathan, Z. Stachursky, The Royal Society 270 (1962) 90-102

49. J. McBreen, L. Nanis, W. Beck, J. Electrochem. Soc. 113 (n° 11) (1966) 1218-1222

50. H.Kitahara, R.Ueji, N.Tsuji, Y.Minamino, Acta Mater. 54 (2006) 1279-1288

51. S. Frappart, X.Feaugas, J.Creus, F.Thebault, L.Delattre,

H.Marchebois, Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010. P. 1467-1479.

52. H. El Alami, J. Creus, X. Feugas, Electrochim. Acta 51 (2006) 4716-4727

53. Установка для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов / Н.Н. Никитенков и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 6. – С. 110–115.

54. Тюрин Ю.И., Семенов А.М., Никитенков Н.Н. Высоковакуумный метод измерения коэффициентов диффузии легких изотопов в металлах *in situ* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 5. – С. 90–93.

55. Толстолуцкая Г.Д., Копанец И.Е., Ружицкий В.В. Элементный состав и толщины покрытий для защиты сплава Zr1Nb от насыщения водородом. – Харьков. – 2009.

56. Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д. Проницаемость водорода через металлы. – Москва, 2008.-144 с.

57. Семашко Н.А., Шпорт В.И., Марьин Б.Н. Акустическая эмиссия в экспериментальном материаловедении. М.: Машиностроение, 2002. 245 с.

58. С. Абковиц, Дж. Бурке и Р. Хильц, Титан в промышленности. ОБОРОНГИЗ, М., 1957 г.

59. Gurrappa I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical and industrial applications // Materials Characterization. 2003. Volume 51, Issues 2-3. P. 131-139.

Приложение А

(обязательное)

**Application of automated complex Gas Reaction Controller for
hydrogen storage materials investigation**

Раздел 2

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Зайкин А.Н.		

Консультант кафедры ИЯ ФТИ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ИЯ ФТИ	Емельников Игорь Леонидович	к.с.н.		

Консультант кафедры ОФ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой общей физики	Лидер Андрей Маркович	к.ф.-м.н.		

Abstract

Automated complex Gas Reaction Controller and its application for hydrogen storage materials investigation are described in this article. Pressure-composition isotherms (PCI) and kinetics measurements of LaNi₅ have been obtained for validation of the apparatus. Measurements of both absorption and desorption PCI curves and kinetics measurements at different conditions have been obtained for carbon nanotubes to estimate its hydrogen storage properties.

Keywords: Sievert apparatus, hydrogen storage, carbon nanotubes.

Contents

	P.
Introduction	72
1 Automated complex Gas Reaction Controller	73
2 Experiments and results	75
Summary	78
References	79

Introduction

As a result of energy resources depletion and problems of environmental pollution hydrogen has been recognized as an ideal fuel. As high-performance and ecological energy carrier it has big potential for wide application in power engineering, particularly as fuel for transports. One of the general problems is the lack of effective methods of hydrogen storage and transportation. At present different methods of hydrogen storage (under high pressure, in adsorbed state at the cryogenic temperature, in liquid state, in the form of metal hydrides) are investigated [1]. Recently carbon materials, in particular, carbon nanotubes, have been regarded as reservoirs for hydrogen storage [2, 3]. In the recent decade these materials have been very popular and different laboratories have published experimental results of sorption capacity. Studies of all peculiarities of hydrogen sorption and desorption by carbon nanotubes are important for science.

The most common method for studying hydrogen sorption by materials is Sievert method [4, 5], in which the hydrogen saturation of the samples comes from gaseous atmosphere. Design and key components of the Sievert apparatus automated complex Gas Reaction Controller by Advanced Materials Corporation [6] and methodology for conducting experiments to study the hydrogen sorption and desorption processes have been described in this article. The usability of the complex and the reliability of results have been checked on the LaNi_5 samples. Measurements of absorption and desorption PCI curves under different conditions have been obtained for carbon nanotubes to investigate their hydrogen storage properties.

Automated complex Gas Reaction Controller

Automated complex Gas Reaction Controller, shown schematically in Figure 1, consists of computer (1) software based on LabVIEW, a high-temperature furnace or cryostat (2), the sample (3) chambers of low (4) and high (5) pressure and a controller (6). The controller consists of the electronic control system (7) and a vacuum part. The vacuum part consists of a control volume (8), a low-pressure reservoir (9), high-pressure reservoir (10), pneumatically controlled valves and manual valves, needle valves, pressure gauges, flow control valves and filters. System of emergency hydrogen removal (11), through which hydrogen is removed when exceeding the maximum allowable pressure, have been installed for security purposes between reservoirs (low and high pressure). Vacuum (12) assembly, consisting of a forevacuum membrane pump and turbomolecular pump, is used for creation the vacuum in the vacuum system. Hydrogen is supplied into the vacuum system from the cylinder (13) or generator (14). Cooling system (15) is installed between the furnace and the controller for prevention of damage of connecting wires from the heating.

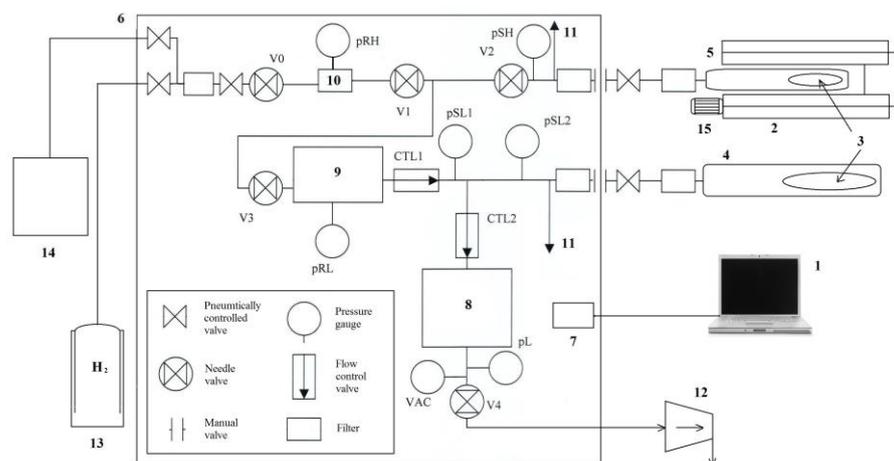


Fig. 1. The scheme of the automated complex Gas Reaction Controller: 1 – computer; 2 – furnace/cryostat; 3 – sample; 4 – low-pressure chamber; 5 – high-pressure chamber; 6 – controller; 7 – electronic control system; 8 – control volume; 9 – low-pressure reservoir; 10 – high-pressure reservoir; 11 – system of emergency

hydrogen removal; 12 – vacuum assembly; 13 – cylinder with hydrogen; 14 – hydrogen generator; 15 – cooling system

The using the cryostat and high-temperature furnace allows conducting studying in the temperature range from -30 °C to 1000 °C. Linear heating of the sample in the chamber at a given rate of heating at a constant pumping are used when working with high temperatures. Constant pumping is necessary to remove desorbed gas during heating. Linear heating at a given rate and the possibility of maintain a high vacuum in the chamber makes it possible to conduct vacuum annealing of samples. Maximum sample size is limited by the chambers sizes: $\varnothing 30$ mm to 80 mm for low-pressure chamber and $\varnothing 6$ mm to 20 mm for high-pressure chamber. Maximum pressure of hydrogen in the low-pressure chamber is 202.64 kPa, in the high-pressure chamber is 5066 kPa.

There is one main method of hydrogen storage materials investigation by automated complex Gas Reaction Controller – PCI curves fitting. PCI (pressure-composition isotherm) is the dependence of the maximum amount absorbed (PCI absorption) or desorbed (PCI desorption) hydrogen on pressure in the chamber at a constant temperature. By using PCI method it is possible to obtain important information about the nature of hydrogen absorption and desorption reactions, such as hysteresis of hydrogen sorption and desorption and its kinetics.

Experiments and results

Experiments on the hydrogen sorption and desorption processes investigation run in the following order: the sample is weighed, the weight and density are entered into the complex software, the sample is placed into the chamber, the chamber is connected to the vacuum system and evacuated, and the sample is heated or cooled with continuous pumping. Then PCI method is applied.

Pressure-composition isotherms (PCI) and kinetics measurements of LaNi₅ have been obtained for validation of the apparatus. LaNi₅ sample wrapped in quartz wool to prevent chamber from small metal particles formed during hydrogen sorption and desorption processes was placed in the high-pressure chamber. The sample was activated for hydrogen sorption by hydrogen pumping in and pumping out several times. Then the study was conducted by the PCI method at high pressures and room temperature. Figure 2 shows PCI curves for absorption (a, 1) and for desorption (a, 2) and hydrogen absorption kinetics (b) of LaNi₅.

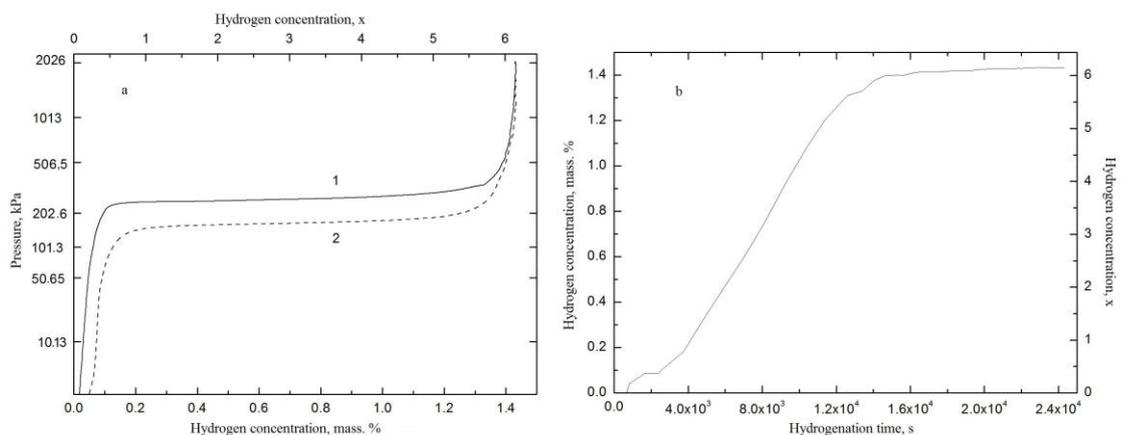


Fig. 2. PCI curves for absorption (a,1) and for desorption (a,2) and absorption kinetics (b) of LaNi₅

LaNi₅ is a very well-studied hydrogen storage material and can absorb large amounts of hydrogen at room temperature to form a hydride LaNi₅H₆ and it used for the Sievert apparatus calibration [5, 6]. The results presented in Figure 2 are in good agreement with the results of other authors [5, 6]. This indicates that

the complex is properly designed and precisely assembled and results obtained by using the complex – are reliable.

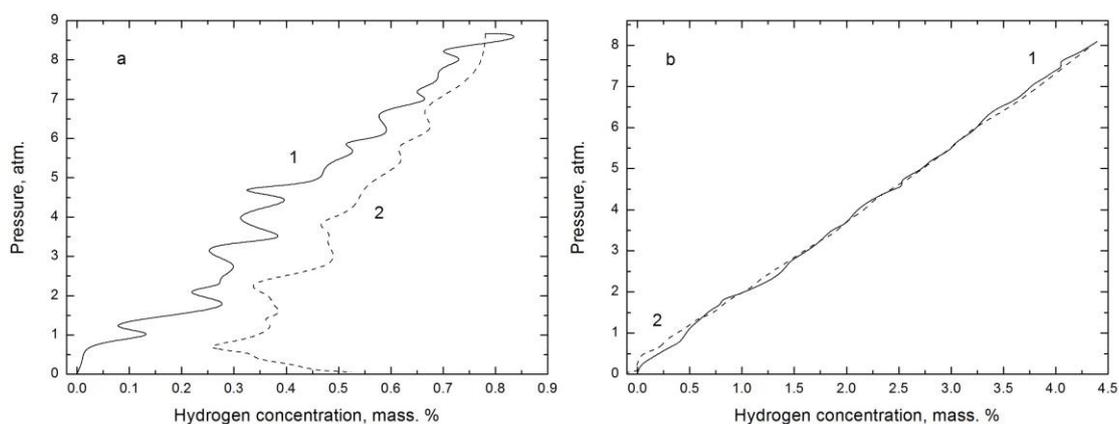


Fig. 3. PCI curves for hydrogen absorption (1) and for desorption (2) of carbon nanotubes at the room (a) and low temperature (b)

Measurements of absorption and desorption PCI curves and kinetics measurements of carbon nanotubes have been done under the following conditions: the pressure range was from 0 atm to 8 atm, room temperature and low-temperature (-30 °C). PCI curves at the room (a) and low (b) temperature are shown in Figure 3. Figure 4 shows the hydrogen sorption (1) and desorption (2) kinetics at the room (a) and low temperature (b).

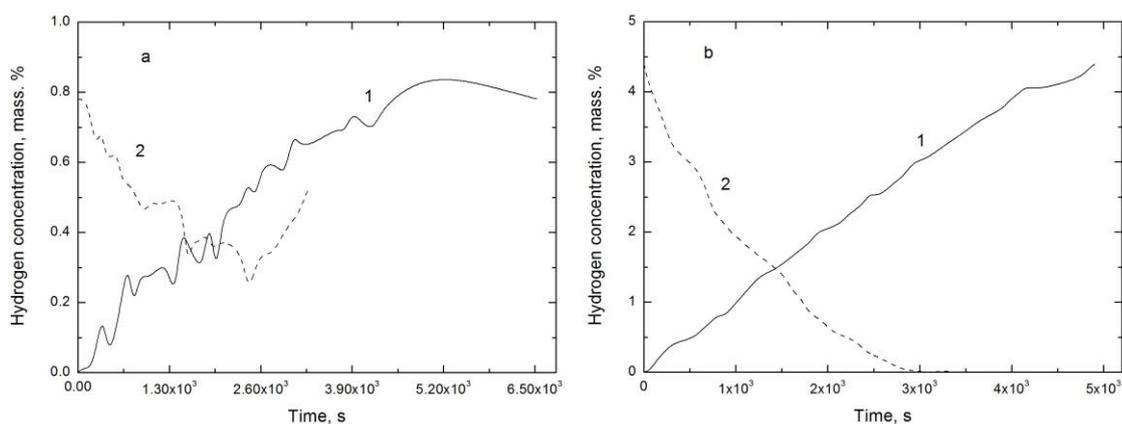


Fig. 4. Kinetics of hydrogen absorption (1) and desorption (2) of carbon nanotubes at the room (a) and low temperature (b)

The results show that the amount of hydrogen adsorbed by samples at the low temperature is in five times more than at the room temperature. The maximum hydrogen sorption capacity of carbon nanotubes at low temperature is about 4.4

wt%. The higher pressure of experiment is needed for increasing the amount of absorbed hydrogen and finding the limit of hydrogen saturation. Also the absolute hydrogen desorption at the low temperature is observed. According to USA Department of Energy (DOE) the minimum hydrogen sorption capacity of porous materials with high surface area must be about 6.5 wt% for effective using it as hydrogen storage [1].

With increasing the time the amount of absorbed hydrogen by sample increases regardless of the process temperature. The time of hydrogen desorption from the samples is longer than sorption time. The partial hydrogen desorption of carbon material at room temperature is observed. At low temperature this effect was not detected.

Summary

Design and key components of the automated complex Gas Reaction Controller and methodology for conducting experiments to study the hydrogen sorption and desorption processes have been described. The usability of the complex and the reliability of results have been checked on the LaNi_5 samples.

Investigation of hydrogen storage by carbon nanotubes showed that the amount of hydrogen adsorbed by samples at the low temperature is in five times more than at the room temperature. The maximum hydrogen sorption capacity by carbon nanotubes at low temperature is about 4.4 wt%. The higher pressure for experiment is needed for increasing the amount of absorbed hydrogen and finding the limit of hydrogen saturation. At the room temperature incomplete hydrogen desorption is observed while this effect has not been detected for low temperature.

References

- [1] G.E. Ioannatos, X.E. Verykios, H₂ storage on single- and multi-walled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 622-628.
- [2] S.Y. Lee, S.J. Park, Effect of temperature on activated carbon nanotubes for hydrogen storage behaviors, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 6757-6762.
- [3] N. Nishimiya, K. Ishigaki, H. Takikawa, M. Ikeda, Y. Hibi, T. Sakakibara, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Hydrogen sorption by single-walled carbon nanotubes prepared by a torch arc method, *Journal of Alloys and Compounds*. 339 (2002) 275-282.
- [4] T. Voskuilen, Y. Zheng, T. Pourpoint, Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 10387-10395.
- [5] H.H. Cheng, X.X. Deng, S.L. Li, W. Chen, D.M. Chen, K. Yang, Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32 (2007) 3046-3053.
- [6] <http://www.advanced-material.com/>