

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

Школа – <u>Инженерная школа ядерных технологий</u> Направление подготовки – <u>Физика конденсированного состояния</u> Отделение школы (НОЦ) – <u>Отделение экспериментальной физики</u>

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ Тема работы

Диффузия водорода и влияние водорода на мартенситные превращения в двойных сплавах на основе TiNi

УДК 669.295.5+669.293-194.55:669.788

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ71	Кабдылкаков Ержан Аскарулы		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ ИЯТШ	Батурин А.А	к.фм.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

		° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° °	p) p p - mei	
Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Меньшикова Е.В	к.ф.н		
По разделу «Социальная ответственность»				
Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший	Исаева Е.С			
преподователь ООД				

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2019 г.

Код	BODY TOT OF WOMA	Требования ФГОС,			
резуль	Гезультат обучения	критериев и/или			
тата	(быпускник должен оыть готов)	заинтересованных сторон			
	Общекультурные (универсальные) компетенции				
	Понимает необходимость самостоятельного	Trafapary & FOC (OV 7)			
P1	обучения и повышения квалификации в течение	Греоования Ψ ГОС (OK-7),			
	всего периода профессиональной деятельности.	критерии 5 АИОР			
	Проявляет способность эффективно работать				
	самостоятельно в качестве члена команды по				
D2	междисциплинарной тематике, быть лидером в	Требования ФГОС (ОК-6,			
P2	команде, консультировать по вопросам	ПК-11), критерий 5 АИОР			
	проектирования научных исследований, а также				
	быть готовым к педагогической деятельности.				
	Умеет находить зарубежных и отечественных				
	партнеров, владеет иностранным языком,	Trackanany OFOC (OV)			
P3	позволяющим работать с зарубежными партнерами	Преоования Φ ГОС (OK-2, OK 4) или π 5 А ИОР			
	с учетом культурных, языковых и социально-	Ок-4), критерии 5 АИОР			
	экономических условий.				
	Проявляет понимание используемых методов,				
	области их применения, вопросов безопасности и	Track a power $\Phi FOC (OV 2)$			
P4	здравоохранения, юридических аспектов,	Γ реоования ФГОС (OK-3),			
	ответственности за профессиональную	критерии 5 АНОР			
	деятельность и ее влияния на окружающую среду.				
	Следует кодексу профессиональной этики,	The formula $\Phi \Gamma \cap C$ (OK 5)			
P5	ответственности и нормам научно-	греоования ФГОС (ОК-5),			
	исследовательской деятельности.	критерии 5 Анон			
	Профессиональные компетенции				
	Проявляет глубокие естественнонаучные,				
	математические профессиональные знания в	Треборация $\Phi \Gamma \cap C$ (ОК-1			
P6	проведении научных исследований в	ПК-1) критерий 5 Λ ИОР			
	перспективных областях профессиональной	inc-1), критерии 5 Autor			
	деятельности.				
	Принимает участие в фундаментальных				
	исследованиях и проектах в области физики				
	низких температур, конденсированного состояния				
P7	и материаловедения, а также в модернизации	Требования ФГОС (ПК-2),			
17	современных и создании новых методов изучения	критерий 5 АИОР			
	механических, электрических, магнитных и				
	тепловых свойств твердых, жидких и газообразных				
	веществ.				
	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать				
	научно-техническую информацию, передовой	Требования ФГОС (ПК-4).			
P8	отечественный и зарубежный опыт в	критерий 5 АИОР			
	профессиональной деятельности, осуществлять	1 1 -			
	презентацию научнои деятельности.				
	Способен применять полученные знания для				
DO	решения нечетко определенных задач, в	Требования ФГОС (ПК-3).			
P9	нестандартных ситуациях, использует творческий	критерий 5 АИОР			
	подход для разработки новых оригинальных идей и				
	методов исследования в области физики				

	конленсированного состояния, низких температур	
	и сжижения природного газа.	
	Способен планировать проведение аналитических	
	имитационных исследований по профессиональной	
	деятельности с применением современных	
	достижений науки и техники, передового	Треборация $\Phi \Gamma \cap C (O K_{-} A)$
P10	отечественного и зарубежного опыта в области	ПК-6 ПК-7 ПК-8 ПК-9)
110	научных исследований, умеет критически	критерий 5 АИОР
	оценивать полученные теоретические и	критерии 5 литот
	экспериментальные данные и делает выводы, знает	
	правовые основы в области интеллектуальной	
	собственности.	
	Умеет интегрировать знания в различных и	
	смежных областях научных исследований и решает	
P11	задачи, требующие абстрактного и креативного	Требования ФГОС (ОК-5,
	мышления и оригинальности в разработке	ПК-10), критерий 5 АИОР
	концептуальных аспектов проектов научных	
	исследований.	



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

Школа – <u>Инженерная школа ядерных технологий</u> Направление подготовки – <u>Физика конденсированного состояния</u> Отделение школы (НОЦ) – <u>Отделение экспериментальной физики</u>

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

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ71	Кабдылкаков Ержан Аскарулы

Тема работы:

Диффузия водорода и влияние водорода на мартенситные превращения в двойных сплавах на основе TiNi

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	1 Двойные сплавы на основе TiNi
	2 Коэффициент диффузии водорода
	3 Температура мартенситных преврашений

Перечень подлежащих исследованию,	1 Сведения о диффузии водорода и				
проектированию и разработке	термодесорбции водорода в двойных сплавах на				
вопросов	основе TiNi (литературный обзор)				
	2 Определения значения коэффициента диффузии				
	водорода в различных фазовых состояниях в				
	двойных сплавах на основе TiNi				
	3 Исследования влияния электролитического				
	наводораживания и последующего старения на				
	температуре мартенситных превращений в				
	двойных сплавах на основе TiNi				
	4 Исследования эволюции спектра термодесорбции				
	водорода и определения энергии активации атомов				
	водорода в двойных сплавах на основе TiNi				
	5 Финансовый менеджмент ресурсоэффективность				
	и ресурсосбережение;				
	6 Социальная ответственность				
Консультанты по разделам выпускной	квалификационной работы				
(с указанием разделов)					

(с укизинием ризбелов)			
Раздел	Консультант		
4.Финансовый менеджмент,	Меньшикова Екатерина Валентиновна		
ресурсоэффективность и			
ресурсосбережение			
5 Социальная ответственность	Исаева Елизавета Сергеевна		
Раздел на иностранном языке	Шайкина Ольга Игоревна		
(Приложение А)			
Названия разделов, которые	е должны быть написаны на русском и иностранном		
языках:			

Диффузия водорода в двойных сплавах на основе TiNi

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ ИЯТШ	Батурин А.А	к.фм.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ71	Кабдылкаков Ержан Аскарулы		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа
0БМ71

ФИО Кабдылкаков Ержан Аскарулы

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

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и				
ресурсосбережение»:				
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Амортизационные отчисления — 16 575 руб., стоимость сырья, материала — 34 203 руб., заработная плата — 117 278 руб. и отчисления на социальные нужды —61564 руб.			
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Нормы амортизации – 20%, нормы премии по счету заработной платы – 0,3; коэффициент доплат и надбавок – 0,3; районный коэффициент – 1,3; коэффициент дополнительной зарплаты – 15%			
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды – 27,1%			
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:				
1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и	Потенциальные потребители результатов			

	альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	исследования Разработка анализа конкурентоспособности Выполнение SWOT- анализа проекта.
2.	Планирование и формирование бюджета научных исследований	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИ
3.	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Проведение оценки ресурсной и финансовой эффективности исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений

2. Mampuya SWOT

3. Альтернативы проведения НИ

4. График проведения и бюджет НИ

5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень,	Подпись	Дата
		звание		
Доцент ОСГН ШБИП	Меньшикова	Кандидат		
	Екатерина	философских		
	Валентиновна	наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ71	Кабдылкаков Ержан Аскарулы		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ71	Кабдылкаков Ержан Аскарулы

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

Тема диссертации:

Исходные данные к разделу «Социальная ответственност	CTB»:	
	www.con Depation Controllow	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения При уст нав Раб Ма тит	Прибор: Gas Reaction Controller; установка для электролитического наводораживания. Рабочая зона: лаборатория; Материал: сплавы на основе никелдида	
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектирова	ванию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: ста – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; ста – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. сид – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. сид – организационные лероприятия при компоновке рабочей зоны. сид – организационные лероприятия при компоновке рабочей зоны. сид – пер выч орг "Ги пер – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. сид – пер "Ги пер – организационные прабочей зоны. Сид – организационные прабочей зоны. Сид – организационные рабочей зоны. Сид – организационные прабочей зоны. Тре – пер Выч орг на б – орг Эри – орг Эри	 ГОСТ 12.0.003-2015 Система гандартов безопасности труда (ССБТ). пасные и вредные производственные акторы. Классификация ГОСТ 12.2.032-78 Система гандартов безопасности труда (ССБТ). абочее место при выполнении работ идя. Общие эргономические ребования 	

	требования к производственной среде.	
	Методы измерения	
2. Производственная безопасность:	– вредные производственные	
2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов	факторы, связанные с	
2.2. Обоснование мероприятий по снижению	аномальными	
воздействия	микроклиматическими	
	параметрами воздушной среды на	
	местонахождении работающего;	
	 вредные производственные 	
	факторы, связанные с	
	акустическими колебаниями в	
	производственной среде;	
	 вредные производственные 	
	факторы, связанные с	
	электромагнитными полями	
	перменного характера;	
	 вредные производственные 	
	факторы, связанные со световой	
	средой;	
	 опасные производственные 	
	факторы, связанные с	
	электрическим током,	
	вызываемым разницей;	
	электрических потенциалов,	
	– пожараопасность.	
	В процессе выполнения работы могут	
	возникать отходы металла, и	
3. Экологическая безопасность:	остаточный электролитический раствор	
	которые могут вызвать загрязнение	
	почвы и воды. Полученные отходы не	
	загерзняют атмосферу	
	Возмоные ЧС:	
	 выбросы ядовитых веществ, 	
	– пожары,	
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– взрывы	
	– диверсии	
	– природные катаклизмы	
	Наиболее вероянтным ЧС является	
	наступление сильных морозов, пожары.	

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподователь ООД	Исаева Елизавета Сергеевна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ71	Кабдылкаков Ержан Аскарулы		



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

Школа – <u>Инженерная школа ядерных технологий</u> Направление подготовки (специальность) – <u>Физика конденсированного состояния</u> Уровень образования – <u>Магистр</u> Отделение школы (НОЦ) – <u>Отделение экспериментальной физики</u> Период выполнения – <u>(осенний / весенний семестр 2018 /2019 учебного года)</u>

Форма представления работы:

Диффузия водорода и влияние водорода на мартенситные превращения в двойных сплавах на основе TiNi

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)
04.03.2019	1 Литературный обзор	20
20.03.2019	2 Приборы и методы исследования	20
15.04.2019	3 Экспериментальная часть	20
30.04.2019	4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и	15
	ресурсосбережение	
10.05.2019	5. Социальная ответственность	15
15.05.2019	6 Раздел, выполненный на иностранном языке	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ ИЯТШ	Батурин А.А	к.фм.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

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

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 140 с., 49 рис., 28 табл., 73 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: влияние водорода, диффузия водорода, двойные сплавы на основе TiNi, мартенситное преврашение, старение.

Объектом исследования являются двойные сплавы на основе TiNi после электролитического наводораживания.

Цель работы – определить коэффициент диффузии водорода в двойных сплавах на основе TiNi из профиля распределения водорода в мартенситной (B19') и в аустенитной (B2) фазах, исследовать влияние водорода и последующего длительного старения на температуру мартенситных превращений (МП) B2—>B19', и исследовать изменения состояния атомов водорода после диффузионного перераспределения водорода в двойных сплавах на основе TiNi.

В процессе исследования был проведен литературный обзор по диффузии и термодесорбционной спектроскопии водорода в двойных сплавах на основе TiNi. Получены профили распределения водорода для сплавов. $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%) и $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ (ат.%), которые находятся при комнатной температуре в мартенситном состоянии B19' и в аустенитном состоянии B2 соответственно, с определением значения коэффициента диффузии водорода при комнатной температуре. Методом температурной резистометрии было исследовано влияние водорода после его перераспределения по объему материала на МП B2 \rightarrow B19' в сплавах $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%) и $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ (ат.%). Получены спектры термодесорбции водорода в сплаве $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ для свеженаводороженных и состаренных образцов и получено значения энергии активации атомов водорода.

Установлено что значения коэффицента диффузии водорода в сплавах $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%) и $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ равны соответственно значениям $D_{\text{мартенсит}} = 3 \cdot 10^{-15}$ м²/с и $D_{\text{аустенит}} = 9 \cdot 10^{-15}$ м²/с. Перераспределение водорода при длительном

старении, при комнатной температуре после электролитического наводороживания в аустенитной фазе сплава Ti_{49,3}Ni_{50,7} (ат.%), приводит к подавлению МП В2→В19′ в объёме материала. После наводораживания в мартенситной фазе сплава Ti_{49.8}Ni_{50.2} (ат.%) и последующего длительного старения температуры МП В2→В19′ не изменяются. В образцах сплава Ті_{49.1}Ni_{50.9} (ат.%) после наводораживания в аустенитной фазе существует два состояния атомов водорода, однако после диффузионного перераспределения водорода остаётся только одно состояние с энергией связи 0,32 эВ, предположительно связанное с энергетический стабильным состоянием междоузельного водорода и, возможно, с состояниями атомов водорода захваченных дефектами.

Полученные результаты могут быть использованы для уменьшения влияния водорода на двойные сплавы на основе TiNi.

Содержание				
Введение16				
Глава 1. Литературный обзор 19				
1.1 Диаграмма состояний, фазовые переходы в двойных сплавах на				
основе ТіNi				
1.2 Влияние водорода на температуру мартенситных преврашений в в				
двойных сплавах на основе TiNi				
1.3 Диффузия водорода в двойных сплавах на основе TiNi				
1.3. Законы Фика. Решение уравнений диффузии				
1.4 Термодесорбционный анализ водорода в двойных сплавах на основе				
TiNi				
Глава 2. Постановка задачи. Материалы и методика эксперимента 50				
2.1. Постановка задачи 50				
2.2 Объект исследования				
2.3 Электролитическое насыщение водородом				
2.3 Спектрометр тлеющего разряда PROFILER 2 55				
2.4 Методика температурной резистометрии 58				
2.5 Методика исследование состояния атомов водорода методом				
термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas				
Reaction Controller LPB				
Глава 3. Результаты и обсуждение 62				
3.1 Измерение профиля распределения водорода в образцах сплавов				
Ті _{49,8} Ni _{50,2.} (ат.%) и Ті _{49,3} Ni _{50,7} (ат.%)				
3.2 Влияние водорода на мартенситные превращения в двойных сплавах				
на основе никелида титана				
3.2.1 Влияние диффузионного перераспределения водорода на				
мартенситные превращения в двойных сплавах на основе TiNi				

3.3 Исследование состояния атомов водорода в наводороженных
образцах сплава Ті _{49,1} Ni _{50,9} (ат.%)
3.4 Определение энергии связи водорода в Ті _{49,1} Ni _{50,9}
Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и
ресурсосбережение
4.1 Потенциальные потребители исследования
4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции
ресурсоэффективности и ресурсосбережения
4.3 SWOT-анализ
4.4 Инициация проекта
4.5 План проекта
4.6 Бюджет научного исследования
4.7 Реестер рисков проекта94
4.8 Оценка сравнительной эффективности исследования
Выводы к разделу
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности 100
5.2.1 Вредные производственные факторы, связанные с аномальными
микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении
работающего 104
5.2.2 Вредные производственные факторы, связанные с
электромагнитными полями перменного характера 105
5.2.3 Вредные производственные факторы, связанные с акустическими
колебаниями в производственной среде 107
5.2.4 Вредные производственные факторы, связанные со световой
средой 108
5.3 Выявление опасных факторов проектируемой производственной
среды111
5.3.1 Повышенное значение напряжения в электрической цепи,
замыкание которой может произойти через тело человека 111
5.2.2 П

5.4 Организационные мероприятия обеспечения безопасности	115
5.5 Экологическая безопасность	115
5.6 Защита в чрезвычайных ситуациях	116
Выводы к разделу	117
Заключение	118
Список литературы	119
Приложение А	127

Введение

Сплав никелида титана TiNi широко используется в промышленности и в медицине благодаря эффекту памяти формы и свойству сверхэластичности. Сплавы на основе никелида титана нашли свое применение в медицине в качестве различных имплантов в организме человека и ортодонтичесих проволок [1,2]. В процессе эксплуатации в организме человека и в процессе изготовления, изделия из сплавов на основе TiNi подвергаются влиянию водорода. При этом происходит химическое разрушение защитной оксидной плёнки на поверхности имплантов с последующим проникновением атомов водорода в приповерхностный слой. В дальнейшем происходит его диффузия вглубь материала и, в зависимости от концентрации атомов водорода и степени перераспределения внутри происходит деградация эффекта сплава сверхэластичности и хрупкое разрушение материалов.

В литературе имеются ряд исседований по определению коэффициента диффузии водорода в сплавах на основе TiNi [3-10]. Однако авторы этих работ не учитывают зависимость коэффициента диффузии водорода от структурно фазового состояния TiNi. В работе [4] показано, что в сплаве Pd₄₇Ti₅₀Cr₃ при термоупругом мартенситном превращении (МП) В2→В19 коэффициент диффузии водорода уменьшается в пять раз. Также стоит отметить, что в работе [11] показано, что после насыщения водородом сплава TiNi, мартенситные преврашения, которое является причиной эффекта памяти формы И сверхэластичности, с подавляются увелечением времени после наводораживание (старение). Авторы предполагают что это связано С перераспределением водорода в сплаве и изменением состояния, в котором находится водород. Данные по исследованию изменения состояния водорода в сплавах на основе TiNi при длительном старении отсутсвтуют.

В ряде работ [12-26] проводится термодесорбцинная спектроскопия (ТДС) водорода в сплавах TiNi. В этих работах, спектры ТДС водорода в TiNi

изменяются с увеличением времени после наводораживания, и с изменением фазового состояния, при котором находился TiNi во время наводораживания.

Таким образом, цель данной работы - определить коэффициент диффузии водорода в сплавах на основе TiNi в мартенситной (B19') и аустенитной (B2) фазах, изучить влияние водорода на температуры МП B2→B19', и исследовать изменение состояния водорода при диффузионном перераспределении водорода в двойных сплавах на основе TiNi.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

 Определить при комнатной температуре значение коэффициента диффузии водорода в двойных сплавах на основе TiNi из профиля распределения водорода в мартенситной (B19') и аустенитной (B2) фазах.

 Исследовать влияние водорода на температуры и последовательность мартенситных преврашений для двойных сплавов на основе TiNi методом температурной резистометрии.

 Определить состояния атомов водорода в сплавах на основе TiNi после электролитического наводораживания, и последующего старения методом термодесорбционной спектроскопии.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Коэффициент диффузии водорода в двойных сплавах на основе TiNi в мартенситной B19` фазе *в три раза меньше*, чем в аустенитной B2 фазе

2. Перераспределение водорода при длительном старении при комнатной температуре после электролитического наводороживания в B2 фазе в сплаве $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ (ат.%) приводит к заполнению межузельных состояний в B2 решетке атомами водорода и вызывает *подавление* МП B2 \rightarrow B19' в объёме материала за счет уменьшения термодинамического стимула и приводит к развитию предмартенситных явлений. После наводороживания в B19' фазе в сплаве $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%) и последующего длительного старения температуры МП B2 \rightarrow B19' *не изменяются*.

17

3. В наводороженных образцах сплава Ti_{49,1}Ni_{50,9} (ат.%), не подвергнутых старению существует два состояния атомов водорода, однако после диффузионного перераспределении водорода остаётся только одно состояние с энергией связи 0,32 эВ, предположительно связанное с энергетически стабильными состояниями атомов междоузельного водорода.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Диаграмма состояний, фазовые переходы в двойных сплавах на основе TiNi

Сплав никелида титана TiNi это интерметаллическое соединение, которое имеет две основные фазы. Высокотемпературная фаза называется аустенит и имеет упорядоченную ОЦК решётку (типа CsCl) часто обозначаемую как B2 и фазу мартенсит, низкотемпературную которая имеет искаженную моноклинную решетку и обозначается В19'. В некоторых случаях в двойных сплавах TiNi наблюдается ещё одна фаза с ромбоэдрической структурой, которую обозначают как R. Переход от B2 к B19' осуществляется через термоупругое мартенситное превращение, благодаря которому возможен эффект памяти формы [27]. Ha рисунке 1.1 показана структура кристаллических решеток TiNi при различных фазах.



а)
 b)
 в)
 а) В2 структура в состоянии аустенитна, б) ромбическая R структура, в) В19`
 структура в состоянии мартенсита
 Рисунок 1.1 – Кристалические структуры сплавов TiNi [28].

Для мартенситного превращение в структуру В19` необходима температура ниже определенной температуры М_s. После дальнейшего

понижения температуры, при температуре M_f TiNi полностью приобретает мартенситную структуру. Для обратного мартенситного превращения необходимо повысить температуры выше определенного значения A_s при котором начинается превращения сплава в аустенитное состояния, после чего температура повышается до значения A_f при котором сплав имеет полностью аустенитное состояние.

На рисунке 2.1 продемонстрирован график зависимости степени деформации от температуры для сплава Ti₅₀Ni_{50.}



Рисунок 1.2 – Диаграмма изменения степени деформации сплава Ti₅₀Ni₅₀ от температуры. М_s – температура при которой TiNi начинает переходить в мартенситное ссостояние; М_f – температура при которой TiNi полностью находится в мартенситном состоянии; А_s – температура при которой начинается переход в аустенитное состояние TiNi; А_f – температура при которой TiNi полностью находится в аустенитном состояние [29].

Как видно из рисунка, при деформировании сплва Ti₅₀Ni₅₀ ниже температуры M_s и нагрева его до температуры A_f степень деформации уменьшается практический до нуля. Это явление и называется эффектом памяти формы.



Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма системы Ti-Ni [30].

Интерметаллическое соединение TiNi образуется вблизи эквиатомного состава (рис. 1.3). Область гомогенности занимает очень малую область и резко температуры. Поэтому TiNi с избыточным сужается при снижении содержанием никеля необходимо резко охлаждать, для того чтобы не произошел фазовый распад сплава. Применение термической обработки, такой существенное как отжиг, старение может оказать влияние на типы микроструктурных фаз в конечных продуктах, а также на термомеханические свойства TiNi устройств. На рисунке 1.4 показано влияние температуры и времени термической обработки на фазовое превращение проволоки Ti - 50,8% Ni [31].



Рисунок 1.4 – Диаграмма зависимости температуры мартенситного преврашения от температуры и времени термической обработки [31].

Температура мартенситных преврашений также сильно зависит от состава TiNi (рис.1.5).



Рисунок 1.5 – График зависимости температуры начала мартенситного превращения M_s от содержание никеля в сплаве [30].

Благодаря тому, что при малом изменении содержания Ni температура мартенситных превращений меняется в широком интервале, можно добиться

того, что при комнатной температуре TiNi может находиться в низкотемпературной фазе мартенсита.

Таким образом, меняя состав и подвергая сплавы на основе TiNi различным видам термической обработки, можно менять температуры мартенситных превращений в широких пределах.

Мартенситное превращение в сплавах на основе TiNi можно вызвать также приложением внешней нагрузки. Если в аустенитном состоянии к кристаллу приложить внешную нагрузку, то в нем будет появляться мартенситные кристаллы, при определенной внешней нагрузке все аустенитные кристаллы с кубической стурктуруы, превратятся в мартенсит. Если теперь снять нагрузку мартенситные кристаллы обратно перейдут в аустенитное состояние, тем самым возвращая материал к изначальной форме. В появлении мартенсита (мартенсит напряженно индуцированного индуцированный внешней нагрузкой) значение упругой относительной деформации в сплавах на основе TiNi могут достигать значения 15-20%. Это свойство TiNi сплавов называется эффектом сверхэластичности (сверхупругость). На рисунке 6 показана диаграмма которая показывает одно из самых важных свойтсв TiNi – эффект сверхэластичности [31].



Рисунок 1.6 – Диаграмма изменения значения приложенного внешнего напряжение от степени деформации TiNi [31].

1.2 Влияние водорода на температуру мартенситных преврашений в в двойных сплавах на основе TiNi

Сплав TiNi как и большинство металлов и сплавов при взаимодействии с водородом теряет свои эксплутационные характеристики. В частности, ортодонтические проволоки из никелида титана во время своей эксплуатации подвергаются влиянию водорода И начинают терять свои важные эксплутационные свойства и подвергаются водородному охрупчиванию. Были проведены многочисленные исследования по влиянию водорода на TiNi с целью определения влияния водородного охрупчивания на различные свойства TiNi. Есть несколько источников водорода которые ведут к водородному охрупчиванию в TiNi. Если в TiNi содержатся реактивные элементы такие как Al, Si, Mn, V, Mo, то эти реактивные элементы взаимодейтсвуют с влагой из окружающего воздуха, генерируя атомарный водород на поверхности. Атомарный водород из поверхности проникает вглубь TiNi и создает водородное охрупчивание и ведет к появлению хрупкой трещины. Попадание водорода в изделия из TiNi связано также с фтором. В медицинских препаратах, в некоторых видах еды, в зубной пасте имеются очень высокие концентрации фтора. Водород, вступая в соеденение с фтором, попадает в изделия из TiNi. На поверхности TiNi соединение фтора и водорода разлагается и водород попадает в TiNi. [32, 33, 34]. Также одним из источников влияния водорода является травление, обработка, очистка TiNi образцов в кислотных средах.

При насыщении проволки из сплава $Ti_{50.8}Ni_{49.2}$ водородом концентрацией выше 400 ppm, у образа уменьшается вязкость, охрупчивается микроструктура, и повышаются внутренние напряжение. При концентрации 1809 ppm аустенитно мартенситный переход, благодоря которому возможна сверхэлстичность, подавляется, и образец разрушается, деформируясь только на 1,5 %. (рис. 1.7).

24



Рисунок 1.7 – Влияние насыщения водородом на эффект сверхэластичности сплава Ti_{50.8}Ni_{49.2} [35].

Одной из важных характеристик, на которые влияет водород, является температура мартенситных преврашений. Контроль температур МП проводится либо методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), либо методом температурной резистометрии. Эти методы являются наиболее информативными, так как дают отображение процессов, происходящих во всём объёме образца.

В работе [11], авторами замечено, что время старения образцов после температуры наводораживания, влияет на изменение мартенситных преврашений. В этой работе авторы исследовали образцы проволки Ti_{49.1}Ni_{50.9}. с диаметром 1,0 мм, с крупнокристалиической (размер зерна 10 мкм) и с нанокристаллической структурой (размер зерна 80 нм). Образцы были насыщены водородом при комнатной температуре электролитическим методом. Авторы проводили методом резистрометрии измерения температуры мартенситных преврашений через различные промежутки времени после Результаты наводораживания. исследования показали, что после наводороаживания, резистрометрический пик, связанный с переходом R→B2

полностью исчезает при 769 ч (32 суток) старение. (рис. 1.8), и уменшается для крупноркисталлического образца после 650 часов (27суток) старения.



Рисунок 1.8 – Влиние времени вылеживания на температуру мартенситных преврашений на резистометрическую зависимость r(T) для a) нанокристалического образца и б) крупнокристаллического образца [11].

Авторы статьи демонстрируют кривые резистометрической зависимости для проволок Ti_{49.1}Ni_{50.9}. с диаметром 0,55 мм и 1,1 мм, которые были насыщены водородом, которые также имеют одинаковые времена старения (Рис. 1.9)



Рисунок 1.9 – Температурная зависимость сопротивления для нанокристаллических Ti_{49.1}Ni₅₀ проволок с диаметрами 0,55 мм и 1,1 мм [11].

Из рисунка 1.9 видно, что гистерезис сопротивления меньше для более тонкой проволоки, что свидетельствует о более сильном подавлении мартенситного превращения. Исходя из этого, авторы статьи делают вывод, что с увеличением времени старения, водород все больше проникает в глубину материала, тем самым все больше подавляя мартенситное превращение. Таким образазом можно сделать вывод о том, что степень подавления мартенситных преврашений зависит от диффузии водорода в TiNi сплаве. Также стоит отметить, что в работе [11] сплав Ti_{49.1}Ni_{50.9} во время вылеживания находился в аустенитном состоянии B2.

Причину подавления мартенситных преврашений водородом, можно понять из работы [36]. Согласно ab initio расчетам [36], атомы водорода изменяют термодинамическую стабильность фаз B2 и B19' в TiNi и уменьшают их энергию. Общая энергия фазы B2 уменьшается более существенно, чем энергия фазы B19' с увеличением концентрации водорода. Небольшие различия в суммарных энергиях B2 и B19' значительно снижают термодинамический стимул превращению B2→B19', тем самым стабилизируя фазу B2 так, что

температуры МП В2→ В19' могут быть снижены вплоть до полного подавления МП.

1.3 Диффузия водорода в двойных сплавах на основе TiNi

Диффузия водорода в металлах происходит в виде протонов. Если внешняя поверхность метталла находится в контакте с водородом и в металле отсутствуют нарушения регулярности кристаллической решетки и ее сплошности, то процесс взаимодейтсиве водорода при определнной температуре после некоторого промежутка времени закончится насыщением водородом металла.

Водород диффундирует по кристаллической решетке по междоузельным позициям. Междоузельные позиции определяются геометрией кристаллической решетки. Например в ГЦК и ОЦК решетках междоузельные растворенные элементы занимают октаэдрические и тетраэдрические междоузельные позиции (рис. 1.10). Октаэдрическое междоузлие образовано шестью атомами металла, сфер центры иммитирующих которых расположены В октаэдре. Тетраэдрическое междоузлие образовано 4 атомами металла, находящийся в вершинах тетраэдра. При этом объем октаэдрического многогранника существенно больше тетраэдрического. В ГЦК металлах на одну элементарную ячейку приходится 4 октаэдрических междоузлий и 8 тетраэдрических междоузлий. В ОЦК металлах 12 тетраэдрических междоузлий и 6 октаэдрических междоузлий [37, 38].



Также в металлах и сплавах существуют так называемыми «ловушки» водорода. Роль ловушек водорода играют границы зерен, дислокации, поры, присутствующие внутри материала. Водород диффундируя, захватывается этими ловушками, так как «ловушки» имеют более низкое энергетическое состояние.

B кубической B2 решётке существуют три неэквивалентных междоузельных позиции (рисунок 1.11). Первое – тетраэдрическая позиция В в которой ближайшие атомы это 2 атома никеля и 2 атома титана. Втораяоктаэдрическая позиция А в которой на ближайшем расстоянии находятся 4 атома никеля и 2 атома титана. Третья – октаэдрическая позиция С в которой ближайшими атомами являются 2 атома никеля и 4 атома титана. Расчёты из первых принципов показали, что октаэдрическое состояние А энергетически невыгодно, в отличие от состояний В и С. Детальный анализ релаксации решётки с атомами водорода показал, что если атом водорода поместить в тетраэдрическое состояние он релаксирует в октаэдрическую позицию С в

которой в ближайшем окружении оказываются 4 атома титана и только 2 атома никелях [36].



Рисунок 1.11 – Междуузельные поизиции в решетке В2 [36].

Диффузия водорода в двойных сплавах на основе TiNi исследовалась в ряде работ. Эти исследования отличаются различными методиками. Самые ранние исследования диффузия водорода проводились методом газофазного насыщения [3]. В этом исследовании цилиндрические образцы TiNi, с напыленной паладиевой поверхностью, насыщались водородом в ваккуме при 500, 600, 800 °C. При поглощении образцами водорода давления водорода в камере уменьшалось. По изменению давлению водорода в камере была получена зависимость изменениия давления водорода от времени (рисунок 1.12). По графику изменениия давления водорода был вычислен коэффициент диффузии водорода для трех различных температур. Из этих значений был получен Арренусовский график с параметрами $E = 480 \pm 50$ мэВ и $D_0 = 4.7 \times 10^{-3}$ см²/с.



Рисунок 1.12 – Давление водородного газа в зависимости от времени абсорбции водорода цилиндром из сплава TiNi при трёх различных температурах [3].

В этой статье авторы приводят сравнение значения коэффициента диффузии водорода в TiNi с другими металлическими системами (рисунок 1.13), которые имеют структру ОЦК (ванадий, ниобий и тантал), ГЦК (палладий, медь и никель), и структуру CsCl (NiTi и FeTi).



Рисунок 1.13 –. Аррениусовская зависимость коэффициента диффузии водорода в металлах и сплавах с ОЦК, ГЦК и В2 (CsCl) кристаллическими решётками [3].

На рисунке 5 видно что скорость диффузии при низких температурах наиболее быстро возрастает в металлах с ОЦК структурой, и постепенно становится меньше в структурах ГЦК и CsCl (B2). Причину в различии коэффициентов диффузии авторы связывают с параметрами кристаллической решетки.

В исследовании [4] авторы измеряли коэфициент диффузии водорода в Ni_{50.8}Ti_{49.2} методом газового насыщения и методом механической спектроскопии. В методе механической спектроскопии по времени релаксации внутреннего трения расчитывали коэффициент диффузии водорода по следующей формуле.

$$D_E = \frac{a^2}{18\tau} \tag{1.1}$$

Здесь:

τ – время релаксации;

а – параметр решетки.

Образцы перед этим насыщали водородом при 1200 К в атмосфере газа H_2 (P = 1 бар). (n_H = H / Me = 0,01).

Коэффициент диффузии D_E называется коэффициентом диффузии Эйнштейна (или коэффициент микроскопической диффузии). Коэффициент диффузии Эйнштейна характеризует не диффузию потока частиц, а характеризует премещения атомов по междоузлиям кристаллической решетки.

На других образцах с таким же составом было проведено насыщения из атмосферы водорода в интервале температур от 323 К до 1063 К. По изменению давления водорода в камере получался профиль диффузии водорода от времени (рис. 1.14).



Рисунок 1.14 – Давление водородного газа в зависимости от времени абсорбции водорода образцами Ni_{50.8}Ti_{49.2} при различных температурах [4].

По изотермам определяли коэффициент диффузии водорода, с помощью Фика. коэффициентов второго закона Значения диффузии водорода определенные с помощью насыщения ИЗ газовой фазы И значения коэффициентов диффузии водорода определенные методом механической спектроскопии укладываются в одну Аренниусовскую зависимость (рис. 1.15).



Рисунок 1.15 – Аррениусовская зависимость химического и Эйнштейновских коэффициентов диффузии водорода в сплавах Ni_xTi_{1-x} полученных из абсорбционных экспериментов (□, •) и из данных по внутреннему трению (•.■, ○, ▲, ▼, △, ▽, ◊). Состав сплавов был следующий: x=0.508 (•, •, △); x=0.5 (□, ▼, ∇, ◊); x=0.51(■, ▲) [4].

Как видно, точки данных D_E совпадают с точками D_c , что указывает на то, что в пределах экспериментальной ошибки эти две величины совпадают для коцентрации, которые были использованы в данной работе.

Следует заметить, что коэффиценты диффузии D_C и D_E имеет разный физический смысл. Как отмечалось выше D_C применяется для описания коллективного движения атомов, при наличие градиента коцентрации, которая описыватеся законами Фика. А коэффициент D_E описвает движения одной частицы по междоузлиям, где остсутсвует градиент концентрации.

В работе [5] авторы отмечают, что при малых концентрациях, когда взаимодействием между атомами водорода можно пренебречь, коэффицент диффузии D_C и D_E равны, но при больших концентрациях эти величины имеют разное значение. Поэтому, для того чтобы увереннно говорить о налиичие или отсутсвии зависимости коэффициента диффузии D_C от структурно фазового состояния, необходимо измерения коэффицентов диффузии водорода одним методом в двух различных фазах.

В качестве примера, можно привести работу [6]. В этом исследовании проводили измерения коэффициентов диффузии методом проницаемости на сплаве $Pd_{47}Ti_{50}Cr_{3}$. Коэффициент диффузии водорода определялся по временной зависимости прохождения потока водорода через диск диаметром 12 мм и толщиной от 0,25 до 0,5 мм.



Рисунок 1.16 – Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в сплавах Pd_{50-x}Ti₅₀ (Cr, Fe) [6].

На рисунке 1.16 приведены данные по температурной зависимости нескольких сплавов, исследованных в работе [6].

Коэффициент диффузиии водорода измерялся в диапозоне температур, в которым в $Pd_{47}Ti_{50}Cr_3$ происходило прямое и обратное мартенситное преврашение. При прямом мартенситном преврашении $B2 \rightarrow B19$ происходило уменьшение коэффициента диффузиии в 5 раз (рис. 1.16) То есть диффузия в мартенситном состоянии ниже чем, в аустенитном состоянии. В этой работе также измерялась проницаемость и коэффицент диффузии водорода для сплавов $Pd_{50}Ti_{50}$, $Pd_{45}Ti_{50}Cr_5$, $Pd_{43}Ti_{50}Fe_7$. В температурном диапазоне измерения 573-773 К проницаемости Н образец сплава $Pd_{50}Ti_{50}$ имеет структуру B19, а образцы $Pd_{45}Ti_{50}Cr_5$ и $Pd_{43}Ti_{50}Fe_7$ имеют структуру B2.

В работе [7] образцы насыщали водородом в растворе 0,9 NaCl электролитическим методом в течении 2 часов, с плотностью тока 10 A/м². Одни образец насыщали под внешней нагрузкой, в результате которой происходил мартенситный переход, а один образец насыщали без приложения внешней нагрузки, и образец находился в аустенитном состоянии.



Рисунок 1.17 – Концентрация водорода в зависимости от расстояния от поверхности наводороженного образца сплава TiNi в аустенитном состоянии и в мартенситном состоянии, вызванном приложенной нагрузкой [7].

После этого постепенно удаляли слои образца с помощью шлифовки и измеряли в них концентрацию водорода. Для измерения концентрации использовали термодесорбционный анализ. После этого строили график распределения концентрации водорода по глубине (рисунок 1.17).

Во время приложения нагрузки в образце происходил напряженно индуцированный мартенситный переход, в результате чего образец переходил в мартенситное состояние. Из рисунка 1.17 можно увидеть, что в образце, который находится в мартенситном состоянии, концентрация водорода на поверхности меньше, что говорит о том, что водород проникает в глубь образца быстрее по сравнению с образцом где внешняя нагрузка отсутствует. Эти данные могут указывать на то, что в аустенитном состоянии коэффициент диффузии водорода меньше. Но делать однозначных выводов нельзя, поскольку приложенная нагрузка тоже можеть влиять на диффузию водорода в материале.

Сущесвует ряд исследований в которых измерялся коэффициент диффузии водорода после электролитического наводораживания. Например в работе [8] коэффицент диффузии водорода в электролитически наводороженном сплаве TiNi был определен с помощью ядерной реакцией [8]:

 $^{15}N+^{1}H \rightarrow 12C+ {}^{4}He+\gamma (E_{\gamma} = 4.43 \text{ MeV}).$

Наводораживание происходило в растворе H_2SO_4 . Во время анализа изотоп ¹⁵N взаимодействовал с гидридом TiNiH при комнатной температуре, по которому был построен профиль распределения гидридов по глубине образца. По этому профилю вычислялся коэффициент диффузии водорода. Значение коэффициента диффузии равнялось $D=8,11 \times 10^{-14} \text{ M}^2/\text{c}.$

В работе [9] Ті_{55,8}Ni_{44.2} цилиндрические образцы диаметром 0,56 мм, наводораживались при комнатной температуре электролитиеским методом в растворе 0,9 NaCl. Плотность тока равнялось 1 и 10 А/м². Образцы наводораживались 20 и 120 часов для обеих плотностей тока. Коэффициент диффузии измерялось методом микротвердости в предположении, что величина
микротвёрдости пропорциональна концентрации водорода. Это даёт возможность использовать второй закон Фика для определения коэффициента диффузии водорода. Полученное значение коэффициента диффузии оказалось равным $D=9*10^{-15}$ м²/с.

В работе [10] также исследовали диффузию водорода по распределению микротвёрдости в эквиатомном сплаве TiNi (структурное состояние образцов в [10] не определялось). Наводороживание проводилось в водном растворе кислоты H₂SO₄. На рисунке 1.18 приведён профиль распределения микротвёрдости, из которого рассчитывался коэффициент диффузии водорода.



Рисунок 1.18 – Профиль распределения микротвёрдости в наводороженных образцах сплавов (Ni,Fe)Ti [10].

Для эквиатомного сплава TiNi получена величина $D=2x10^{-14}$ м²/с. Добавление 10 ат.% железа уменьшает величину D до значения 6,9x10⁻¹⁶ м²/с.

1.3. Законы Фика. Решение уравнений диффузии

В изотропных средах диффузиия определяется законами Фика. Диффузия изотропна во многих газах, в большинстве жидкостях, стеклообразных твердых телах, в кубических твердых телах. В технике применяются очень много металлов с кубической структурой. Примерами являются Cu, Ag, Au, Al, Pb, Ni, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, β-Ti, β-Zr, α-Fe, феритные стали. TiNi имеет кубическую структуру B2 типа. Из-этого можно сделать вывод что диффузию в TiNi можно описывать первым и вторым законом Фика [41].

Первый закон Фика для одномерной декартовой системе координат имеет вид :

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1.2}$$

J – поток частиц;

С – концентрация диффундирующих частиц;

D – коэффицент диффузии.

Второй закон Фика для одномерного случая опиысывает зависимость изменения концентрации диффундирующих частиц, от координат.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1.3}$$

Где:

J – поток частиц;

С – концентрация диффундирующих частиц;

D – коэффицент диффузии.

Для определения коэффициента диффузии водорода часто применяются граничные условия из полубесконечного источника [39]:

В полубесконечное тело поступает вещество в через плоскость *x*=0 так, что его поверхностная концентрация остается постоянной. Граничные условия выглядят следующим образом :

$$C(x,t) = C_o$$
 при $x = 0$ для всех t ; (1.4)

$$C(x,t) = 0$$
 при $x > 0$ для $t = 0;$ (1.5)

$$C(x,t) = C$$
 при $x > 0$ для $t > 0$; (1.6)

Из этих условий решения второго закона таково:

38

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} exp(-z^2) \, dz \right]$$
(1.7)

Где:

z – постоянная интегрирования.

В уравнение 1.7 находиться интеграл, который называют функцией ошибок. Функция ошибок обозночают как $erf \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. А уравнение 1.7 записываетя в следующей форме

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - erf \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$
(1.8)

Для исследования диффузии водорода в TiNi мы будем использовать второй закон Фика для одномерного случая, так как нам необходимо исследовать распределения водорода по глубине исследуемых образцов.

По проведенному эксперименту определяют вид концентрационной зависимости $\frac{c}{c_0} = F(x)$, из которого для определенного значения x находят $\frac{c}{c_0}$ и определяют $erfc \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. Зная значения $erfc \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = y$ по таблицам вероятностных функций, и если учитывать что значения x и t нам известны, можно определить коэффициент диффузии D.

1.4 Термодесорбционный анализ водорода в двойных сплавах на основе TiNi

Для более полного понимания процесса влияния перераспределения водорода на мартенситное преврашения, необходимо знать в каком состояниии находится водород в начальный момент времени после насыщения, и после перераспределения по объему материала. Методом исследования состояния атомов водорода является термодесорбционная спектроскопия (ТДС). Термодесорбционный анализ сплава ТiNi проводился в ряде исследований [12-26]. В исследовании [12] ТДС анализ проводился для закаленных образцов Ni-Ti образцов погруженных в различные растворы HCl, H₂SO₄ и HCl + 0,5 H₂SO₄, в течении различных промежутков времени. ТДС анализ водорода использовался для опредления концентрации водорода.



Рисунок 1.19 – Термодесорбция Ni–Ti погруженного в растворы (а) HCl, (б) H₂SO₄ (в) 0.5 HCl + 0.5 H₂SO₄ [12].

Спектры термической десорбции в исследовании [12] изменяются в зависимости от раствора и времени погружения. Авторы связывают изменения спектра с изменением состояния водорода в материале. В растворе HCl (рис. 1.19 (a)) максимальная температура десорбции водорода для суперэластичного сплава Ni–Ti меняется с изменением временем погружения и менятеся форма самих пиков.

В работе [13] термическая десорбция водорода проводилось для наводороженных образцов TiNi, с содержанием Ni 55%, находящихся в различных состояниях: в состоянии аустенита (образец А), смесь аустенита и мартенсита (образец В), состояния мартенсита (образец С), и деформационный мартенсит (образец D). Состояния аустенит+мартенсит, мартенсит получали

путем приложения внешней нагрузки во время насыщения водородом. Водородное насыщение образца проводили электролитическим методом, с использованием 0,9% водного раствора NaCl, находящийся при комнатной температуре при плотности тока 10 А/м². Время насыщения было различным.

Термическую десорбцию проводили с помощью газового хроматографа. Время отбора газа-носителя на газовый хроматограф составляло 5-минутные интервалы при скорости нагрева 100 °С/час. Время начала термической десорбции после зарядки водородом составляло 10 минут для всех образцов. В этом исследовании термическая десорбция проводилась для определения количества поглощенного водорода. На рисунке 1.20 показаны ТДС спектры для образцов TiNi насыщенных методом электролитического наводораживания.



Рисунок 1.20 – ТДС спектры для Ті₄₅Ni₅₅ образцов (а) образец А; (b) образец В; (c) образец С; (d) образец D [13].

Образцы которые были в состоянии мартенсита горазде больше поглощали водород по сравнениею с образцами находящимися в состонии аустенита и состоянии мартенсит+аустенит. Увеличение поглощения водорода характеризуется повышенной десорбцией между 200 и 300 °C, что более заметно наблюдается в образце D, чем в образце C. Особенностью, на которую авторы обращают внимание : два пика десорбции, которые возникли при температуре около 100 и 480 °C в образце D. Авторы предполагают, что увеличение концентрации водорода которые соответсвуют образцам C и D, связано с водородными «ловушкам», созданными пластической деформацией.

В работе [14] термическая десорбция проводилась для предварительно деформированных (work hardened) образцов ТiNi для определения количества водорода (рис. 1.21). Образцы TiNi погружали в подкисленные растворы фосфат фторидов с pH 5,0 при 37 °C, с концентрацией 10 мл 2,0% и 0,2% (раствор называется также APF; 2,0 мас.% NaF + 1,7 мас.% H₃PO₄ и 0,2 мас.% NaF + 0,17 мас.% H₃PO₄). Интервал времени между моментом извлечения образцов из раствора и TДC анализом составило 30 минут.



Рисунок 1.21 – ТДС спектры для закаленных обарзцов Ni-T, погруженных в кислотную среду разное количество времени (а) 2.0% растовор APF и (b) 0.2% раствора APF [14].

В 2,0% -ном растворе АРF для 2-часового погружения термическая десорбция водорода проявлялась с одним пиком десорбции приблизительно при 450 °C. Когда время погружения было более 4 часов, другой пик появлялся при более низких температурах. В течение более 12 часов погружения пик при 450 °C исчезал и появлялся широкий пик, расположенный от комнатной температуры до 350 °C. Для образцов, погруженных в 0,2% -ный раствор APF, появился единственный пик при температуре около 450°C независимо от времени погружения. Авторы предполагают, что смещения пика водорода к более низким температурам с увеличением времени погружения в 2.0% растовое APF и рост самого пика связан с различными состоянием атомов водорода. Авторы пишут, что десорбция водорода при температуре около 450 °C интерпретируется как водород захваченный «ловушками», которыми являются дефекты в материале. Источниками десорбции водорода при более низких температурах авторы предположительно связывают с диффузионным водородом.

В работе [15] электролитически насыщали образы сплава $Ni_{55}Ti_{45}$, которые подвергались различной термической обработке с целью изменения величины напряжения, необходимого для индуцирования мартенсита. Образцы электролитически наводораживались в растворе 0,9 NaCl под приложенным внешним напряжением. Первый образец (образец A) не подвергался специальной термической обработке и являлся исходным, образец 2 и 3 (соответственно B и C) нагревали (образец B) до 500 °C и 550 ° C (образец C) в течение 30 мин в вакуумированной кварцевой трубке, а затем погружали в воду.

Количество десорбированного водорода измеряли для образцов A и C, которые подвергались испытанию на разрушение в течение 5 часов при плотности тока 10 A/м². Время начала ТДС после удаления из раствора электролита составляло менее 10 мин. Соответствующие результаты термической десорбции для водорода показывают двойные пики на кривых (рисунок 1.22), которые авторы связывют с двумя состояниями водорода, которые авторы подробно в этой статье не рассматривали.



Рисунок 1.22 – ТДС водорода для электролитически заряженных под внешним напряженим образцов С (а) исходный обрзец А (б) образец С [15].

Авторы обращают большое внимание на скачкообразное увеличение концентрации водорода, при повышении внешнего напряжения выше критического, из за чего происходит преобразование исходной структуры в мартенсит. Авторы предполагают две причины этого увеличения: первая это в различие кристаллической структуры мартенситного и аустенитного состояния и наличие большого количества деффектов в мартенситном состоянии, которые являются ловушками для водорода. Причиной увеличения плотности дефектов стало превышения приложенного внешнего напряжения выше критического значения, которое делает мартенситное преобразование необратимым. В работе [16] авторы исследовали Ni₅₅Ti₄₅ образцы, которые насыщались водородом методом погружения их в раствор метанола, содержащим 0,1 мас.% соляной кислоты (HCl). Время погружения было различным. Количество поглощенного водорода из раствора определяли с помощью ТДС анализа (рисунок 1.23).



Рисунок 1.23 – Термодесорбционные спектры водорода Ni₅₅Ti₄₅ насыщенного водородом в метаноловом растворе HCl [16].

Пик десорбции возник примерно при 400 °C. При времени погружения более 72 ч появлялся второй пик, примерно при 200 °C. Авторы статьи также отмечают, что десорбция в низкотемпературном диапазоне от 100 до 200 ° C может быть связано с десорбцией диффузионного водорода, и что температуры десорбции водорода, равные приблизительно 500 °C, близки к температуре разложения гидридов.

В работе [17] получили ТДС спектр водорода электролитически наводороженных образцов Ni₅₅Ti_{45.} в растворе 0,15 NaCl. Насыщение

проводили в течении 2 часов при комнатной температуре, с плотностью тока 10 А/м². Промежуток времени между насыщением и ТДС составлял 60 минут (рисунок 1.24 а). Для исследования влияния распределения водорода, некоторые образцы держали на воздухе при комнатной температуре в течении 240 часов после насыщения водородом (рисунок 23 б), после чего проводили ТДС исследования. ТДС проводили в вакууме при 10⁻⁶ Па с использованием квадрупольного масс-спектрометра. Отбор проб проводился с 30-секундными интервалами при линейной скорости нагрева от 100°С/ч до 600 °С.



Рисунок 1.24 – ТДС водорода для электролитически заряженных образцов Ni₅₅Ti₄₅ (a) сразу после насыщения (б) после вылеживания 240 [17].

В образцах, которые сразу после наводороживания исследовались на термодесорбцию, десорбция водорода наблюдалась от комнатной температуры до 400 ° С. Первичный пик кривой десорбции водорода находился в области 250 °C. Авторы сообщают, что разброс пиковой температуры составлял не

более 30 °С и что имеется плечо пика десорбции водорода, которая наблюдается при низких температурах (примерно 150 °С).

Для выдержанных в течение 240 ч при комнатной температуре образцов (состаренных), десорбция водорода при низких температурах заметно уменьшилась. Авторы в частности пишут, что водород, десорбированный от комнатной температуры до 100 °C, не наблюдался, и что плечо пика десорбции водорода исчезло, хотя температура первичного пика десорбции водорода практически не изменилась. Количество водорода для 60 минут после насыщения и для 240 часов после насыщения равны в пределах ошибки, из чего следует, что водород не покидает Ni₅₅Ti₄₅ в течение 240 часов. Авторы предполагают что диффузионный водород является нестабилным состоянием, и что соответсвует десорбции при низкой температуре. Авторы отмечают, что на состояния атомов водорода в Ni-Ti влияет условия зарядки водорода. В этой работе наряду с термической десорбцией проводился рентгенострутурный анализ заряженных образцов. Авторы пишут что рост постоянных В2 решетки обусловлен присутствием атомов водорода. Пики гидрида, то есть TiNiH (тетрагональный; а=0,6221 нм, с=1,2363 нм), были идентифицированы для образца сразу после зарядки водородом, тогда как пики не были обнаружены для образца, выдержанного в течение 240 ч после зарядки водородом, из чего авторы заключают, что гидрид диссоциирует при комнатной температуре.

В работе [18] авторы проводили ТДС исследования для сплава Ni_{55.9}Ti₄₅ заряженный водородом электролитически, в растворе 0,9 NaCl, с плотностью тока 10 А/м². Зарядка проводилось в течении 10 минут с приложением нагрузки (600 МПа) и без нагрузки. В результате образцы были в состоянии В2 и В19. Из за малой времени зарядки водорода, количество поглощенного водорода для было 36 39 случаев И ppm. Авторы лишь отмечают, двух что низкотемпературное плечо для образца, которое подвергалось напряжению, было больше, чем для образца которое не подвергалось внешнему напряжению.

В работах [19, 20, 21] режимы наводораживания, раствор электролита и используемые образцы были аналогичны тем, которые были в работах [13, 15, 17, 18]. В работах [22, 23] методом насыщения является метод наводороживания из газововой среды. В обоих случаях использовались работах [24, образцы Ni₅₀Ti₅₀. B 25. 26] образцы наводораживались погружением их в различные кислоты. В раствор АРГ (раствор применяющийся в работе [17]) погружались образцы Ni₅₀Ti₅₀ [38]. В работе [27] образцы Ni₅₅Ti₄₅ погружались а раствор фторида, а в работе [28] Ni₅₅Ti₄₅ погружался в раствор фосфорной (H₃PO₄) и серной кислоты (H₂SO₄).

Спектры термической десорбции, которые были получены в выше упомянутых работах показывают общую закономерность: пик десорбции после наводораживания в самый начальный момент времени является широким и имееет так называемае «плечо». С увеличением количества времени между моментом извлечения образца из источника насыщения и моментом ТДС анализа пик десорбции становиться меньше, и даже пропадает. Отчетливо это можно увидеть в из ТДС спектра полученным в работе [19], где образец Ni₅₅Ti₄₅ после насыщения водородом, выдерживался в воздухе в течении 240 часов (рисунок 1.25)



Рисунок 1.25 – Спектры термической десорбции для Ni₅₅Ti₄₅ сразу после насыщения и состаренного на воздухе 240 ч [19]

Авторы исследований связывают изменения спектра термодесорбции с изменением состояния водорода в NiTi. Низкотемпературный пик большинство авторов приписывают диффузионному водороду, находящийся в междоузлиях. Высокотемпературный пик авторы исследований приписывают различным ловушкам в материалле (дефекты такие как дислокации, границы зерен).

Глава 2. Постановка задачи. Материалы и методика эксперимента

2.1. Постановка задачи

Анализ литературы ПО определению коэффициента диффузии показывает, что отсутствуют исселедования по определению коэффицента диффузии водорода в сплавах на основе никелида титана, выполненные в рамках одной методики. В ряде работ фазовое состояния TiNi при определение коэффициента диффузии не указывалось. Методика определение коэффициента диффузии в работе [4], вызывает сомнение в своей корректности, поскольку коэффициенты диффузии определнные для состояния мартенсита и аустенита имееют разный физический смысл. Предполагается что коэффициенты диффузии водорода должны иметь различные значения в разных фазах, так как в работе [6] показана, что в сплаве Pd₄₇Ti₅₀Cr₃ коэффициент диффузии водорода меняется в пять раз после МП В2 \rightarrow B19.

В работе [11] показано, что старение проволочных образцов сплава Ti_{49.1}Ni_{50.9} комнатной температуре, диффузионному при ведет К перераспределению водорода в объеме образца, которое увеличивает степнь подавления МП В2 → В19′. Однако отсутствуют исследования, в которых исследовали бы влияния водорода и последующего старения в мартенситном состоянии В19' на температуру МП. Можно предположить что при различных коэффициентах диффузии в состоянии В2 и В19', степень подавления мартенситных превращений в Ti_{49.1}Ni_{50.9} будет различной, так как степень подавления МП зависит перераспределение водорода по объему сплава TiNi, что обусловлено диффузией водорода.

Анализ литературы также показывает, что все ТДС исследования двойных сплавов на основе TiNi проводились для определения количества поглощенного водорода, в то время как исследования по определению энергии активации водорода не производились.

Таким образом, целью данного исследования является:

Определение коэффициентов диффузии водорода в двойных сплавах на основе TiNi в мартенситной (B19') и аустенитной (B2) фазах, изучение влияния водорода и последующего старения на температуры и последовательность мартенситных превращений, и исследование изменения состояния водорода при диффузионном перераспределении водорода в процессе старения в двойных сплавах на основе TiNi.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

 Определить при комнатной температуре знечение коэффициентов диффузии водорода в двойных сплавах на основе TiNi из профиля распределения водорода в мартенситной (B19') и аустенитной (B2) фазе.

 Исследовать влияния водорода на температуры и последовательность мартенситных преврашений для двойных сплавов на основе TiNi методом температурной резистометрии.

 Определить состояния атомов водорода в сплавах на основе TiNi после электролитического наводораживания и длительного старения методом термодесорбционной спектроскопии.

2.2 Объект исследования

Для исследований диффузии водорода были выбраны двойные сплавы на основе никелида титана состава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%), и состава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ (ат.%) изготовленные в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ». В образцах сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%) присутствует 5-7 об.% фазы со структурой типа Ti_2Ni , стабилизированной примесями внедрения. Средний размер зёрен составил 43 мкм (рис.2.1). Образцы сплава $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ (ат.%) имели квадратную форму размером 15х15 мм², толщиной 0,3 мм. Исследования методом оптической микроскопии показали, что микроструктура в образцах Ti_{49.8}Ni_{50.2} (ат.%) была крупнозернистой (рис.2.1 a,b).

Образцы сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ (ат.%) использованные для исследования диффузии водорода также имели квадратную форму размером 15x15 mm² толщиной 1 мм. Исследования методом оптической микроскопии показали, что микроструктура в образцах $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ (ат.%) была крупнозернистой, со средним размером зерен 23 мкм. (рис.2.1.c,d)



Рисунок 2.1 – Микроструктура и распределение зёрен по размерам в крупнозернистых образцах Ti_{49.8}Ni_{50.2} (ат.%) и Ti_{49.3}Ni_{50.7} (ат.%): (a,b) и (c,d), соответственно.

Образцы составов Ti_{49,3}Ni_{50,7} (ат.%) и Ti_{49,8}Ni_{50,2} (ат.%) имели при комнатной температуре аустенитное B2 состоние и мартенситное B19[°] состояние, соответственно.

Для исследования влияния водорода на температуры и последовательность мартенситных преврашений использовались проволочные образцы составов Ti_{49,3}Ni_{50,7} (ат.%) и Ti_{49,8}Ni_{50,2} (ат.%). Образцы приготовлены из стержней диаметром 30 мм, полученных методом горячей ротационной

ковки и отожжённых при 773К в течение 1 часа. Образцы $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ (ат.%) и $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ (ат.%) при комнатной температуре также находятся в аустенитном B2 и мартенситном B19[°] состоянии, при которых производится процесс насыщения водородом и последующее старение.

Для исследований состояния атомов водорода методом ТДС были TiNi выбраны двойные сплавы основе состава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ (at.%), на МАТЭК-СПФ». изготовленные В 000 «Промышленный центр Микроструктуру крупнозернистых образцов изучали на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО PAH.

Образцы были в форме проволоки диаметром 1,1 мм. Проволочные образцы с крупнокристаллической структурой были получены отжигом исходной проволоки при 923К в течении 30 мин с последующей закалкой в воде. Зёрна имели примерно равноосную форму со средним размером равным 10 мкм (рис.2.2).



Рисунок 2.2 – Микроструктура образцов сплава Ti_{50,1}Ni_{50,9} (ат.%) с крупнозернистой структурой.

2.3 Электролитическое насыщение водородом

TiNi Для исследования влияния водорода на co схожими В физиологической насыщением TiNi среде условиями, для водородом использовался метод электролитического наводороживания. Метод электролитического наводороживания основон на явлении электролиза.

При электролитическом насыщении концентрация ионов водорода, выделяемых на катоде, зависит от химического состава электролита, его концентрации и температуры и плотности тока. Во время электролиза водород накапливается на поверхности металла. Из-за низкого коэффициента диффузии водорода при комнатной температуре он не проникает в образец, накапливается на поверхности, после чего диффундирует в объем материала.

Для наводороживания образцов из TiNi применялся стенд электролитического наводороживания. Устройство для электрохимического насыщения образцов водородом представлено на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Стенд электролитического наводороживания [43].

Стенд состоит из источника тока GPS-1830D (1); клемм (2), которые обеспечивают присоединение внешних проводов от источника тока; электролит (3), (4); катод (5), которым является насыщаемый водородом образец TiNi; два

электролитических стакана (6), которые плотно накрываются специальной крышкой, к которой прикреплён держателем насыщаемый образец, обеспечивающий его неподвижность в электролитической среде; анод (7), изготовленный из платины. Электролитические стаканы расположены на специальном подогревателе (8), необходимом для поддержания постоянной температуры электролита.

В качестве электролита использовался водный раствор 0.9 % NaCl для имитирования физиологической среды с которой взаимодейтсвует TiNi, а также по причине применения точно такого же электролита в ряде других исследованиях [40] взаимодействия водорода с TiNi.

2.3 Спектрометр тлеющего разряда PROFILER 2

Для исследования диффузии атомов определенного элемента в твердом теле необходимо информация о профиле распределении этих атомов. Для получения информации о профиле распределния водорода по глубине TiNi сплавов использовлся спектрометр тлеющего разряда PROFILER 2. Общий вид установки PROFILER 2 показан на рисунке 2.4. Profiler 2 представляет собой оптический эмиссионный спектрометр радиочастотного тлеющего разряда. В приборе сочетаются — тлеющий разряд, возбуждаемый радиочастотным источником и спектрометр оптической эмиссии.



Рисунок 2.4 – Внешний вид (слева) и принцип работы «GD-Profiler2» (справа) [41].

Принцип работы «GD-Profiler2» основан на контролируемом распылении атомов с поверхности образца под воздействием ионов аргона, бомбардирующих площадь диаметром несколько миллиметров (рис. 2.4).

Анод PROFILER 2 представляет собой медную трубку диаметром 4 мм. Распологаемый перед анодом и отделенный от анода креамикой с кольцевым уплотнением образец явялется катодом.

Образец устанавливается на источнике прикладываением к кольцевому уплотнению. Пространство между внутри анода и из полости между образцом и керамикой ваккумируется, после чего в трубку поступает аргон. Воздействуя электрическим полем ионы аргона ускоряются к образцу, производя распыление поверхности образца. После чего у возбужденных атомов происходит оптическая эмиссия.

В функцию спектрометра тлеющего разряда Profiler 2 входит постоянное наблюдение изменений состава образца путем анализа оптического излучения, создаваемого плазмой. Если исследуемый образец однороден по глубине, то спектр остается постоянным, но в многослойном образце изменения излучаемого оптического спектра отражают изменения состава образца в зависимости от глубины. В спектрометре Profiler 2 используется полихроматор

высокого разрешения Пашена-Рунге. Спектральный диапазон спектрометра достаточно широк и составляет 120-766 нм, что даёт возможность отслеживать ультрафиолетовую область спектра, в которой находятся линии газов, которые обычно проникают в поверхностные слои металлических материалов. Это такие элементы как H (121 нм), O (130 нм), C (156 нм), N (149 нм). В данной работе одновременно следили за профилями распределения как основных элементов сплава Ti и Ni, так и H, C, N, O [42].

Поскольку данный метод анализа является относительным, потому что спектральная интенсивность линий разных элементов очень разная, то для количественных измерений концентрации элементов необходима калибровка спектрометра. Во многих исследованиях ограничиваются качественным анализом (см. например работу [43]).

В результате исследования образца на PROFILER 2 получаем профиль сигнала, полученного от возбужденных атомов поверхности образца, от времени распыления поверхности образца.. Профиль сиганала от времени распыление можно преобразовать к профилию величины сигнала от глубины образца. Для этого после распыление измеряем глубину кратера после распыления и делим эту велчину на время распыления. В результате чего получаем средниюю скорость распыления поверхности образца. Если полученную величину умножить на значения времени распыления на графике, то получится график величины сигнала возбужденных атомов от глубины образца.

От условий эксперимента во многом зависит качество анализа материалов. Дно кратера должно быть достаточно плоским, а стенки кратера - перпендикулярны поверхности образца. В этом случае можно получить оптимальное разрешение по глубине образца, и при этом достигается постоянная скорость распыления по всей анализируемой области.

57

2.4 Методика температурной резистометрии

Исследование зависимости температур и последовательности МП проводили методом температурной резистометрии. По полученным этим методом температурным зависимостям электросопротивления ρ(T) можно определить температуры прямых и обратных МП, а также проследить за изменением последовательности МП. Установка позволяет варьировать температуру образца от 77 К до 573 К.

Для измерения температурных зависимостей электросопротивления, ρ(T), использовали установку принципиальная схема, которой, изображена на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Схема установки для измерения электросопротивления.

Образец (7) с помощью точечной сварки приваривали к четырём контактным проводам, установленным на головке (5), два из которых были токопроводящими (8), а два других (9) служили для снятия падения напряжения с участка образца, заключённую между токоподводящими проводами. Нагрев образца производили в печи (6). Скорость охлаждения и нагрева образца

составляла примерно 3 град/мин. Температуру образцов контролировали хромель-алюмелевой термопарой (10), спай которой касался средней части образцов. При такой схеме съёмки и скорости охлаждения градиент температур по длине образцов незначителен (меньше или равен 2 градусам). С источника питания (3) на образец подавали постоянное напряжение 6 В при стабилизированном токе 0,97 А. Падение напряжения с образца подавали на клеммы «Y» двухкоординатного самописца (1) сигнал с термопары - на клеммы «X» и на цифровой вольтметр (2) для визуального контроля температур. Точность определения температур мартенситных превращений данным методом составляла ± 3 градусов.

На рисунке 2.6 приведены примеры температурных зависимостей для сплавов на основе никелида титана. Показаны температуры мартенситных превращений.



Рисунок 2.6 – Температурная зависимость электросопротивления в интервалах мартенситных превращений при охлаждении и нагреве образцов сплавов с исходной крупнозернистой структурой (а) Ti_{49.8} Ni_{50.2}(ат.%), (б)Ti_{49.3} Ni_{50.7} (ат.%) (в)Ti_{49.2} Ni_{50.8} (ат.%).

Состав, ат, %	T _R , K	М _н , К	Мк, К	А _к , К	Ак, К
Ti49.8 Ni50.2	328	317	279	343	354
Ti _{49.3} Ni _{50.7}		252	223	258	273
Ti49.2 Ni50.8	305	268	226	268	292

Таблица 2.1 – Температура мартенситных преврашений при охлаждении и нагреве образцов

2.5 Методика исследование состояния атомов водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB

Термодесорбционная спектроскопия это измерения потока десорбированного водорода при постоянном нагреве с заданной скоростью и построения зависимости интенсивности выхода водорода от температуры. При таком построении на графике появляются пики интенсивности при различных температурах, каждый пик относится к различному состоянию водорода в металле. Температура пика отражает энергию связи водорода в различных состояниях. В зависимости от количество водорода находящегося в данном состоянии и скорости нагрева интенсивность пика меняется, характеризуя количества водорода в данном состоянии.

Для определения состояния водорода использовался автоматизированный комплекс GRC LPB. Для проведения эксперимента образец помешается в камеру низкого или высокого давления. Вид камеры зависит от условий эксперимента. После удаления из камеры атмосферного воздуха происходит нагрев образца. В процессе нагрева происходит откачка десорбированных газов из образца. Нагрев образца происходит линейно до определенной температуры. Камера ваккумируется до давления 10⁻⁶ Па. После этого включается линейный нагрев камеры с заданной скоростью. С помощью масс спектрометра отслеживается дессорбируемый газ [44].

В ввакумную систему встроен квадрупольный масс спектрометр RGA100. RGA (Residual Gas Analyzer) – это небольшой масс-спектрометр для измерения давления остаточных газов в вакуумной системе. Принцип работы RGA заключается в ионизации небольшого количества молекул газа в ионизаторе, разделения полученных положительных ионов по отношению их массы к заряду в квадрупольном масс-фильтре и измерении плотности тока ионов при помощи цилиндра Фарадея. Определение парциальных давлений газов происходит по предварительно рассчитанной чувствительности.

Интенсивность десорбции водорода возрастает при достижении некоторой температуры вследствие того, что скорость выхода водорода из определенного состояния увеличивается быстрее, чем уменьшается количество водорода в таком состоянии. Когда весь водород в данном состоянии десорбируется, интенсивность десорбции водорода снижается до начального значения. При этом температура пика зависит от энергии связи водорода в данном состоянии и скорости нагрева. Таким образом, температура пика отражает энергию связи водорода в данном состоянии, а интенсивность пика характеризует количество водорода. Для определения энергии активации водорода наиболее часто используется метод Киссинджера (известен также как метод Чу-Ли). Энергия связи водорода в этом методе может быть определена как модуль произведения универсальной газовой постоянной R и углового коэффициента графика зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от 1/T, где β – это скорость нагрева, Т – температура пика.

В процессе десорбции водорода строятся два графика. Первый, зависимость давления десорбируемого водорода от времени, второй, зависимость температуры камеры от времени. После получения этих данных, графики обрабатывают, в результате чего получается график зависимости давления десорбируемого водорода от температуры камеры.

61

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1 Измерение профиля распределения водорода в образцах сплавов Ті49,8Ni50,2. (ат.%) и Ті49,3Ni50,7 (ат.%)

Были получены профили распределения водорода в образце Ti_{49,8}Ni_{50,2.} (ат.%) для различных времен вылеживания. Качественный профиль распределения водорода для свеженаводороженного образца представлен на рисунке 3.1. На этом же рисунке представлен профиль распределения водорода для образца вылежанного в течении 8 месяцев после наводороживания при комнатной температуре.



Рисунок 3.1 – Качественный профиль распределения водорода в образцах сплава Ti_{49,8}Ni_{50,2} для исходного образца, свеженаводороженного и вылежанного при комнатной температуре восемь месяцев.

В работе [45] показана, что измерения концентрации водорода с помощью газоанализатора показали, что даже после такого длительного вылёживания концентрация водорода в пределах ошибки измерения остаётся на уровне свеженаводороженного образца, то есть окисел создаёт барьерный слой из-за того, что коэффициент диффузии водорода в этом слое ниже на два порядка, чем в объёме никелида титана. Вследствие этого водород вынужден перераспределяться по объёму образца.

Чтобы проследить за профилем распределения по глубине для того, чтобы провести количественные оценки коэффициента диффузии необходимо определить скорость распыления исходя из глубины кратера. Скорость распыления определяется глубиной кратера L делённой на время распыления t. Для каждого образца скорость распыления может быть разной, поэтому после измерения на профилометре измеряется профилограмма кратера. Во всех случаях стенки кратера были ровные и достаточно вертикальные, дно кратера также было ровным, что говорит об оптимальных режимах распыления. Типичный пример профилограммы кратера приведен на рисунке 3.2. Аналогичные результаты наблюдались и для сплава Ti_{49,3}Ni_{50,7}.



Рисунок 3.2 – Изображение профиля кратера на поверхности образца сплава Ti_{49,8}Ni_{50,2}.

Во время электролитического наводораживании водород проникает в TiNi. В случая водорода этом источник можно рассматривать полубесконечным, моделирования процесса диффузии И для можно использовать решения второго закона Фика для полубесононечного случая.

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - erf \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = C_0 erfc \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

63

На програманом пакете Matlab 2017 были построены теоретические профили диффузии. Для различных коэффициентов диффузии *D* были получены различные профили распределния водорода. Находились профили которые лучше всего совпадали с экспериментальными профилями распределения водорода, тем самым определяя коэффициент диффузии водорода.

На рисунке 3.4 показан рассчитанный профиль распределения водорода для $D=3.0 \ 10^{-15} \ \text{м}^2/\text{c}$, который максимально близко соответствует экспериментальному профилю распределения водорода для сплава Ti_{49.8}Ni_{50.2}. Поскольку спектрометр не откалиброван для измерения точной концентрации водорода, экспериментальный профиль был нормирован на единицу. При этом фоновое значение водорода было вычтено.



Рисунок 3.4 – Сравнение рассчитанных для *D*=3,0×10⁻¹⁵ м²/с и экспериментальных профилей распределения водорода при комнатной температуре для свеженаводороженных образцов сплава Ti_{49.8}Ni_{50.2}.

На рисунке 3.5 показаны рассчитанные профили распределения водорода для $D=(3.0\pm0.2)$ 10⁻¹⁵ м²/с, который максимально близко соответствует экспериментальному профилю для образца, который находился при комнатной температуре в мартенситной фазе B19' и для $D==(9.0\pm0.2)$ 10⁻¹⁵ м²/с, который

соответствует профилю для образцов с аустенитной структурой B2 фазы. Величина *D* для B2 фазы практически совпадает с *D* из работы [13], полученной из распределения микротвёрдости по глубине наводороженного образца.



Рисунок 3.5 – Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошная линия) нормированные профили распределения водорода в образцах Ti_{49,8}Ni_{50,2} (ат.%) с B19`структурой и Ti_{49,3}Ni_{50,7} (ат.%) с B2 структурой при комнатной температуре.

Из сравнения теоретических и экспериментальных профилией диффузии можно прийти к выводу, в сплавах Ti_{49,3}Ni_{50,7} и Ti_{49,8}Ni_{50,2} различные коэффиценты диффузии, возможно связаны с различными кристаллическими структурами этих сплавов. Эти результаты согласуется с данными из работы [6] в которой при мартенситном преврашении B2—B19 в сплаве Pd₄₇Ti₅₀Cr₃ (ат.%) коэффициент диффузии водорода уменьшался в пять раз [8], что качественно согласуется с нашими результатами.

Рассмотренный случай соответствует диффузии в полубесконечную плоскость. Однако реальная пластинка, используемая в эксперименте составляла всего 0,3 мм. При этом возникают опасения, что поскольку пластинка наводороживается с двух сторон, может произойти перекрытие

диффузионных профилей, что приведет к их искажению. Уравнение для случая диффузии водорода в тонкой пластинке взято из работы [46]:

$$C_{OH} = C_0 \left(erfc \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} + erfc \frac{X - x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right)$$
(3.1)

Где

Х-толщина пластинки;

erfc –дополнительная функция ошибок.

На рисунке 3.6 показаны профили распределения для данного случая при заведомо более высоком, чем экспериментальное, значении *D*=8.0×10⁻¹⁵ м²/с.



Рисунок 3.6 – Рассчитанные профили распределения водорода для пластинки толщиной 0,3 мм.

Видно, что для нашей пластинки при времени наводороживания 3 часа перекрытия профилей не наблюдается, то есть решение для полубесконечной плоскости применимо для условий нашего эксперимента. 3.2 Влияние водорода на мартенситные превращения в двойных сплавах на основе никелида титана

3.2.1 Влияние диффузионного перераспределения водорода на мартенситные превращения в двойных сплавах на основе TiNi

Ha 3.7 рисунке представлена температурная зависимость электросопротивления для исходного образца сплава Ti_{49.3}Ni_{50.7} (ат.%). Такой вид зависимости $\rho(T)$ является типичным для двойных сплавов на основе никелида титана с избытком атомов Ni относительно эквиатомного состава и обусловлен последовательностью МП В2↔В19′. Изменение ρ(T) перед Ms, отрицательным коэффициентом характеризуемое температурным сопротивления связано с предпереходными (предмартенситными) явлениями [6].



Рисунок 3.7 – температурная зависимость электрического сопротивления крупнозернистого сплава Ti_{49.3}Ni_{50.7}(а) –до и (б) после насыщения водородом и старения.

67

Температуры МП показаны в таблицке 3.1 (M_s и M_f –температуры начала и конца прямого МП В2 \rightarrow B19`, A_s и A_f –температуры начала и конца обратного МП).

Таблица 3.1 – Температуры мартенситных преврашений МП В2 →В19`для крупнозернистого сплава Ті_{49,3} Ni_{50,7}

Сплав, ат. %	M _s , K	M _f , K	A_s , K	A_{f}, K
Ti _{49,3} Ni _{50,7} ρ(T)	252	223	258	295

Образцы сплава данного состава при комнатной температуре, при которой наводороживали и затем старили образцы, находятся в состоянии высокотемпературной B2 фазы. Однако длительное старение образцов приводит к кардинальным изменениям в зависимости $\rho(T)$. Характерная особенность, связанная с понижением электросопротивления образцов при формировании мартенсита B19`, на зависимости $\rho(T)$ состаренного образца не наблюдается при охлаждении до 100 K, рис.1b. Это означает, что наблюдается стабилизация B2 фазы.

При нагреве образцов до температуры ~ 225К ρ(T) изменяется практически по тому же пути, что и при охлаждении. Выше 225К наблюдается заметный гистерезис изменения ρ(T) при охлаждении и нагреве, природа которого требует дополнительных исследований.

Было высказано предположение о том, что причина стабилизации B2 фазы в наводороженных образцах заключается в диффузионном перераспределении водорода от поверхностных слоёв по всему объёму материала. При этом мы имеем случай, который в диффузии называется случаем с отражающей границей, поскольку барьерный слой TiO₂ на поверхности образцов коэффициент диффузии водорода, в котором на два-три порядка ниже, чем в TiNi [8], приводит к тому, что диффузия идет только в одну сторону – от поверхности вглубь образца.



Рисунок 3.8 – Схема перераспределения водорода после наводороживания и последующего вылёживания при комнатной температуре в сплавах на основе TiNi.

По мере диффузионного насыщения водородом объёма образца всё большая часть материала перестает испытывать МП, но при этом расширяется область предпереходных изменений, вызывающих рост электросопротивления при температуре 83 К. Этот процесс можно представить в виде следующей схемы на рисунке 3.8.

В связи с результатами необычно сильного влияния водорода на температуры и последовательность МП при наводороживании аустенитной B2 фазы представляет интерес изучение влияния водорода на МП в двойных сплавах на основе никелида титана при наводороживании в мартенситной фазе. На рисунке 3.9 представлена температурная зависимость электросопротивления для крупнозернистых образцов сплава Ti_{49.8}Ni_{50.2} (ат.%) с последовательностью МП В2↔B19', которые при комнатной температуре находятся в состоянии мартенситной фазы B19'.

69



Рисунок 3.9 – Влияния насыщения водородом и последующего старения в В19` сплава Ti_{49.8}Ni_{50.2}.

Эксперимент показал, что после насыщения водородом в мартенситной фазе каких-либо заметных изменений в температурах МП при старении не наблюдается, (рис. 3.9). В таблице 3 показана температуры МП В2 →В19`сплава Ti_{49.8}Ni_{50.2}.

Таблица 3.2 – Температуры мартенситных преврашений МП В2 →В19`для крупнозернистого сплава Ті_{49,8} Ni_{50,2}

Сплав, ат. %	M _s , K	M _f , K	A _s , K	A _f , K
$Ti_{49,8} Ni_{50,2} \rho(T)$	317	293	343	354

Эксперимент показал, что после наводороживания в мартенситной фазе каких либо заметных изменений в температурах МП при старении не наблюдается, рис. 6. Аналогичные результаты получены в работе [47], в которой показано, что для сплава $Ti_{49.83}Ni_{0.08}Cu$, (M_s =345 K, $M_f \approx 280$ K, согласно рис.2 в [47]) который насыщали водородом при 253K, то есть в мартенситной фазе B19' до ~12 ат.%, также не обнаружено влияния водорода на температуры МП.

3.2.2 Возможный механизм влияния водорода на температуры мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана

Наблюдаемые закономерности изменения $\rho(T)$ и температур МП в наводороженных и вылежанных образцах с аустенитной B2 структурой и отсутствие изменений при аналогичном вылёживании наводороженных образцов с мартенситной структурой, по нашему мнению, определённо могут быть связаны с влиянием водорода на МП при его диффузионном перераспределении по межузельным пустотам в процессе длительного вылёживания образцов.

Теоретические расчёты, выполненные в [36] показывают, что атомы водорода в B2 структуре TiNi занимают преимущественно октаэдрические пустоты, которые в ближайшем окружении имеют четыре атома титана и два атома никеля. Именно по этим пустотам в дальнейшем он и диффундирует с энергией активации диффузии ~ 0,5 эВ. При вылёживании наводороженных образцов в результате диффузии атомов водорода должно происходить постепенное заполнение октаэдрических состояний B2 решётки TiNi атомами водорода. Расчёты [36], выполненные из первых принципов, показали, что внедрение атомов водорода в межузельные позиции B2 решётки TiNi приводит к заметному уменьшению полной энергии высокотемпературной B2 фазы, в отличие от мартенситной фазы со структурой B19` полная энергия которой слабо завит от концентрации атомов водорода. В результате при увеличении концентрации атомов водорода разница ΔE между полными энергиями структур B2 и B19` становится незначительной, (рис.3.10).



Рисунок 3.10 – Зависимость полной энергии аустенитной (В2) и мартенситной (В19`) фаз от концентрации водорода (теоретические расчёты) [36].

Таким образом водород, согласно теоретическим расчётам, стабилизирует B2 фазу в TiNi, а это означает, что температура начала МП $B2\rightarrow B19$ ° должна уменьшаться с увеличением концентрации атомов водорода в межузельных позициях. При этом становится возможной ситуация, когда полная энергия B2 структуры с водородом может стать равной или ниже, чем полная энергия B19° структуры и тогда МП $B2\rightarrow B19$ ° будет полностью подавлено.

При наводороживании В19` фазы её полная энергия изменяется слабо, поэтому при обратном МП при нагреве ΔЕ остаётся примерно такой же, так же, как и при последующем охлаждении. Следствием этого является то, что температуры МП практически не изменяются при наводороживании TiNi в мартенситной фазе. Эти модельные представления в целом соответствуют нашим экспериментальным результатам. Однако в последнем случае возможно альтернативное объяснение. Если коэффициент диффузии водорода в В19`фазе существенно ниже, чем в В2 фазе время вылёживания для проявления эффекта стабилизации В2 фазы возрастает в несколько раз. Для установления этого необходим длительный эксперимент, который в дальнейшем будет проведён.
Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Темой магистерской работы является: Диффузия водорода и влияние водорода на мартенситные превращения в двойных сплавах на основе TiNi

Целью данной работы изучение влияния структурно фазового состояния сплавов на основе TiNi на коэффициент диффузии водорода в нем и определение состояния водорода в сплавах на основе TiNi для различных структурно фазовых состояний и времен вылеживание после насыщение водородом.

4.1 Потенциальные потребители исследования

TiNi сплав используется в разлиных отрослях народного хозяйства в том числе медицине в качестве ортодонтических проволок и медицинсикх имплантов. Во время эксплуатции в организме человека, изделия из TiNi подвергается влиянию водорода, который отрицательно влияет на его эксплауатационные характеристики. Исходя из этого можно заключить что потенциальными потребителями исследования являются компании который занимаются изготовлениям медицинских изделий их сплавов на основе TiNi.

4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

В данном исследовании TiNi насыщался водородом элетролитическим методом. Также существую метод гаофазного насыщенияи метод плазменно имерсионной имплантации. Оценочная карта техничских решений приведена в

талице 4.1. Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле [53]:

$$K = \sum B_i \cdot \mathbf{B}_i \tag{4.1}$$

Где:

– К – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

- В_{*i*} – вес показателя (в долях единицы);

— $Б_i - балл i$ -го показателя;

– В данном иследовании:

- Б_{k1}-бал соответсвтующему газофазному насыщению водорода;

Б_{к2} – бал соответсвующему плазменно имерсионной имплантации водорожда.

- К_{k1} – конкурентоспособность газофазного насыщения;

- К_{k2}-конкурентоспособность плазменно имерсионной имплантации

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

	Bec	Баллы			К	онкурент	гность
Критерии оценки	крите- рия	Бф	$\mathbf{F}_{\kappa 1}$	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Техні	ические к	сритерии	оценки ре	есурсоэф	фективн	юсти	
 Соответсвия условиям физиологической среды 	0,3	5	4	3	1,5	1,2	0,9
2. насыщение поыерхностного слоя образцов водородом	0,3	3	2	1	0,9	0,6	0,3
3. Надежность	0,2	2	2	1	0,4	0,4	0,2
4. Безопасность	0,1	5	3	2	0,5	0,3	0,2
5 Простота эксплуатации	0,1	5	3	1	0,5	0,3	0,1
Итого	1	20	14	8	3,8	2,8	1,7

По итогам анализа, представленным в карте сравнения оценок конкурентных разработок технических решений, можно сделать вывод, что электролитическое насыщение водородом имеет ряд преимуществ ПО другими методами насыщения сравнению с водорода. А именно электролитическое насыщение может насыщать при комнатной температуре, и применимый электролит может моделировать физиологическую среду.

4.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ (Strengths –сильные стороны, weanesses слабые стороны, opportunities – возможности и threats –угрозы) применяется для определения слабых и сильных сторон проекта. Результаты SWOT-анализа представлена на таблице 4.2 [54].

	Сильные стороны научно-	Слабые стороны научно.
	исследовательского	исслеловательского
	проекта:	проекта:
	С1. Актуальность темы	Сл1. Большой срок поставок
	исследовательской работы	материалов и
	С2. Наличие необходимых	комплектующий,
	материалов для	используемые при
	исследований	проведении научного
	СЗ. Возможность проводить	исследования
	наводораживание близких к	Сл2. Отсутствие тестирования
	физиологическим условиям	технологии в реальных
	среде	рабочих условиях
	С4 Низкая стоимость	Сл 3 Длительный срок
	используемого	тестирования опытного
	оборудования	образца
	С5 Квалифицированный	
	персонал.	
Возможности:	1. Результаты	1. Использование
В1. Использование	исследования диффузии	инновационной
инновационной	водорода и состояния	инфраструктуры ТПУ для
инфраструктуры ТПУ	водорода в различных	тестирования технологии
В2. Использование	структурно фазовых	в реальных рабочих
инфраструктуры ОЭЗ ТВТ	состояний TiNi может	условиях

Таблица 4.2 Результаты SWOT-анализа представлена на таблице 4.2.

Томск	послужить рекомендациями	2. Приобретение	
ВЗ Снижение расхода на	для изговителей изделий из	необходимого	
сырье и материалы,	TiNi сплавов, в частности	оборудования для	
используемые при научных	для изготовителей	проведения испытаний	
исследованиях	медицинских имплантов из	опытного образца	
	TiNi сплавов	-	
Угрозы:	1 Для убедительности	1 Для уменьшения	
У1. Отсутствие спроса на	полученных результатов	погрещности измерения	
новые технологии	исследований необходимо	необходиом произвести	
производства	контролитровать точность	калибровку спектромера	
У2.Дополнительные	проводимых расчетов.	Profiller 2 и добиться	
государственные требования	2 Проводить расчеты	идентичного состояния	
к сертификации продукции	для ряда других сплавов для	поверхности образцов при	
	большей для проверки	насыщения водородом	
	достоверности реззультатов		
	расчета		
	3 В проведенных		
	расчетах может быть		
	использованы более точные		
	математические		
	приближения.		

Использование интерактивной матрицы помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей SWOT. Интерактивные матрицы проекта представлены в таблицах 4.3-4.6.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
		C1	C2	C3	C4	C5
Возможности проекта	B1	+	+	+	+	+
	B2	+	+	+	+	+
	B3	-	0	-	+	+

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица проекта

Слабые стороны проекта						
		C1	C2	C3		
Возможности проекта	B1	-	0	0		
	B2	-	+	0		
	B3	-	-	-		

	· I ···		<u>-</u>				
Сильные стороны проекта							
Donuovenoottu		C1	C2	C3	C4	C5	
Бозможности	У1	+	-	-	-	-	
проскта	У2	_	0	-	-	-	

Таблица 4.5 – Интерактивная матрица проекта

Таблица 4.6 – Интерактивная матрица проекта

Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3		
	У1	-	-	-		
	У2	-	-	-		

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

4.4 Инициация проекта

Таблица 4.7- заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
ООО «ИнноИмплант Ру»	Рекомендации по уменьшению влияния
	водорода на сплавы с памятью формы

Таблица 4.8 – Цели и результаты проекта

	1 Изучение влияния структурно фазового состояния сплавов				
	TiNi на коэффициент диффузии водорода в нем				
Цели проекта:	2 Определение состояния водорода в сплавах на основе TiNi				
	для различных структурно фазовых состояний и времен				
	вылеживание после наводораживание.				
Ожидаемые результаты	Результаты по влиянию структурно фазового состояния на				
проекта:	диффузию водорода в TiNi				
Критерии приемки	Значения коэффициентов диффузии водорода в сплавах на				
результата проекта:	основе никелида титана для различных структурно фазовых				

	сотояний. Значения энергии активации водорода.
	Требование:
Требования к результату проекта:	Точность проведенных расчетов
	Достоверность научных результатов
	Согласованность научных данных с рядом другими научными исследованиями

Таблица 4.9 – Рабочая группа проекта

N⁰	ФИО,	Роль в проекте	Функции	Трудо-
п/п	основное место			затраты, час.
	работы,			
	должность			
	Батурин Анатолий	Руководитель	Координация	19
	Анатольевич		деятельности проекта	
	Кандидат физ			
	мат.наук, доцент			
	отделении			
	экспериментальной			
	физики НИИ ТПУ			
	Кабдылкаков Е.А,	Исполнитель	Выполнение НИР	516
	НИИ ТПУ,			
	отделение			
	экспериментальной			
	физики,			
	магистрант			

4.5 План проекта

Таблица 4.10 – Календарный план проекта

Код рабо ты	Название	Длительно сть, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Получения задания	1	04.02.2019	04.02.2019	Батурин Анатолий Анатольевич

2	Составления плана выполнения работ по проекту	3	05.02.2019	08.02.2019	Батурин А.А
3	Обзор литератур по тематике работы	27	09.02.2017	11.03.2017	Кабдылкаков Е.А
4	Определения коэффициента диффузии водорода	12	12.03.2019	26.03.2019	Кабдылкаков Е.А
5	Эксперименты по исследованию влияния водорода на мартенситные превращения TiNi	5	27.03.2019	1.04.2019	Кабдылкаков Е.А
6	Эксперименты по исследованию состояния водорода в TiNi	17	2.04.2019	22.04.2019	Кабдылкаков Е.А
7	Анализ результатов исследвания	9	17.04.2019-	26.04.2019	Батурин А.А Кабдылкаков Е.А
8	Составление пояснительной запсики	12	27.04.2019	14.05.2019	Кабдылкаков Е.А

В таблице 4.11 приведен календарный план-график проведения НИОКР по теме магистерской диссертации

Таблица 4.11 – календарный план-график проведения НИОКР

Код	Вид работ	Исполни	Т _{к,}	Продолжительность выполнения работ												
работ		тели	ка	фе	вр.	ма	март		апрель		май			июнь		
ы			л,	2	3	1	1 2 3		1	2	3	1	2	3	1	2
(из			дн													
ИСР)			•													
1	Составления	Руководи	4													
	задачи для	тель														
	исследования															
2	Изучение	Магистра	27													
	литературы	HT														
4	Экспреименты	Магитсра	12													
	по определению	HT														
	коэффициента															

	диффузии водорода в TiNi									
5	Эксперименты по определению влияния водорода на мартенситные преврашения в TiNi	Руководи тель, магистра нт	5							
6	Экперименты по определению состояния водорода в TiNi	Магистра нт, консульт ант	17							
7	Общий анализ результатов исследований	Руководи тель, магистра нт	9							
8	Состовления пояснительной записки	Руководи тель, магистра нт	12							
10	Итого дне	ей	86							

- Научный руководитель
- Магситрант
- Асистент

4.6 Бюджет научного исследования

Был составлен полный бюджет научных исследований. Расходы научных исследований состоит из материальных затрат, расходов на специальные оборудования, основной и дополнительной заработной платы, социальные отчисления, и накладные расходы. Составлена таблица 4.12 с группировкой затрат по статьям.

	Статьи												
Сырье,	Специальное	Основна	Дополнитель	Отчислен	Научные и	Оплата работ,	Прочие	Наклад	Итого				
материалы	оборудование для	Я	ная	ия на	производстве	выполняемых	прямые	ные	плановая				
(за вычетом	научных	заработн	заработная	социальн	нные	сторонними	расходы,	расход	себестоимос				
возвратных	(экспериментальн	ая плата,	плата, руб.	ые	командировк	организациями	руб.	ы, руб.	ть, руб.				
отходов),	ых) работ, руб.	руб.		нужды,	и, руб.	И							
покупные				руб.		предприятиям							
изделия и						и, руб.							
полуфабрика													
ТЫ													
7628	26575	101899	15379	61564	-	-	-	106117	319162				

Таблица 4.12 – Группировка расходов по статьям

Сырье, материалы, покупные изделия (за вычетом отходов)

В статью расходов входит затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. В таблице 4.13 приведены таблица расходов по данной статье.

Таблица 4.13 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-	Цена за	Сумма,		
		во	единицу, руб.	руб.		
Спирт	100 мл, (90%)	3	45	135		
Электролит	400 мл	2	65	130		
(физраствор)						
Абразивная бумага для	20	250	5000			
шлифовки	среднезернистая, мелкозернситая,					
Алмазная паста для	A3, A2, AC2	1	2000	2000		
полировки						
	Всего за материалы			7265		
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)						
		Ите	ого по статье См	7628		

Специальное оборудование для научных (экспериментальных)

работ

При выполнение исследования дополнительное оборудование для проведения исследований не было приобретено. Все использованное оборудование являлось собственностью отделения экспериментальной физики НИИ ТПУ и установка ИФПМ СО РАН в лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы.

Необходимо рассчитать амортизационные отчисления для использованного оборудования. Затраты на амортизационные отчисления рассчитываются по формуле [55]

$$C_{\text{аморт}} = C_{\text{об}} \cdot \frac{\left(\frac{1}{n} * 100 \%\right)}{N} \cdot T$$
(4.2)

Где С_{об} – стоимость оборудования, n – эксплуатационный срок оборудования, N – количество календарных дней в году, T – количество дней использования оборудования.

В исследовании использовались: спектрометр тлеющего разряда PROFILER 2, установка электролитического наводораживания, автоматизированный комплексе Gas Reaction Controller LPB. В таблице 4.14 приведены результаты вычисления амортизационных отчислений ДЛЯ оборудований.

По причине низкой стоимости оборудования для электролитического наводараживания, амортизационный отчисления для нее рассчитываются, а используется цена самого оборудования.

No	Наименование	Перроцацации	Cnor	Колинество	Δυορτικο
JN≌	Паименование	первоначальная	Срок	Количество	Амортиз
		цена Соб, руб.	эксплуатации	рабочих дней	ационны
			оборудования,	использование	e
			год	оборудования,	отчисле
				дни	ния, руб.
1	PROFILER 2	8500000	10	5	11643
2	Gas Reaction	2000000	20	18	4932
	Controller LPB				
3	Установка для	10000	-	-	10000
	электролитического				
	наводараживания				
	Итог		26575 рубле	ей	

Таблица 4.14 – Амортизационные отчисления оборудования

Основная заработная плата

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату [53, 55].

$$C_{3\Pi} = 3_{0CH} + 3_{dO\Pi}$$
 (4.3)

 $(1 \circ)$

Зосн – основная заработная плата;

Здоп – дополнительная заработная плата

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

$$3_{\rm och} = 3_{\rm dh} \cdot T_{\rm pa6} \tag{4.4}$$

где З_{осн} – основная заработная плата одного работника;

Т_р – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

3_{дн} – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$3_{\rm дH} = \frac{3_{\rm M} \cdot \rm M}{F_{\rm d}} \tag{4.5}$$

где $3_{\rm M}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; М – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня М =11,2 месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней М=10,4 месяца, 6-дневная неделя; $F_{\rm A}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научнотехнического персонала, раб. дн. (табл.4.15). Баланс составлялся для 6 дневной рабочей недели.

Таблица 4.15–Баланс рабочего времени

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

Месячный должностной оклад работника [53]:

$$3_{\rm M} = 3_6 \cdot \left(1 + \kappa_{\rm np} + \kappa_{\rm d}\right) \cdot \kappa_{\rm p} \tag{4.6}$$

Где: З_б – базовый оклад, руб.;

*k*_{пр} – премиальный коэффициент, равный 0,3;

 $k_{\rm d}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет 0,3;

*k*_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Руководителем данной научно-исследовательской работы является сотрудник с должностью доцента и ученной степенью кандидата физика математических наук заработная плата по окладу которого составляет 33664 рублей.

$$3_{M} = 33664 \cdot (1 + 0.3 + 0.3) \cdot 1.3 = 70021$$
 рублей

Инженер получает оклад, равный 9489 руб./месяц. Оклад инженера составляет 9489 руб./месяц. Месячный должностной оклад инженера равен

$$3_{M} = 12663 \cdot (1 + 0,3 + 0,3) \cdot 1,3 = 26339$$
 рублей

Среднедневная заработная плата руководителя равна:

З_{дн} =
$$\frac{70021 \cdot 10,4}{251}$$
 = 2901 рублей

Среднедневная зарплата инженера составляет:

З_{дн} =
$$\frac{26339 \cdot 10,4}{251}$$
 = 1091 рублей

Основная заработная плата руководителя равна:

Основная заработная плата инженера равна:

$$3_{och} = 1091 \cdot 86 = 93826$$
 рублей

В табл. 4.16 приведена форма расчёта основной заработной платы.

Исполнители	3 ₆ ,	kпp	kд	kp	Зм,	3 _{дн} ,	T _{p,}	Зосн,
	руб.				руб	руб.	раб.	руб.
							дн.	
Руководитель	33664	0,3	0,3	1,3	70021	2901	3	8703
Инженер	12663	0,3	0,3	1,3	26339	1091	86	93826

Таблица 4.16 – Таблица расчета основной заработной платы

Дополнительная заработная плата научно-производственного

персонала

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$3_{\text{доп}} = \kappa_{\text{доп}} \cdot 3_{\text{осн}} \tag{4.7}$$

Где:

Здоп – дополнительная заработная плата, руб.;

*k*_{доп} – коэффициент дополнительной зарплаты, который 15 %;

З_{осн} – основная заработная плата, руб.

Дополнительная заработная плата руководителя равна:

$$3_{\rm доп} = 8703 \cdot 0,15 = 1305$$
 рублей

Дополнительная заработная плата инженера равна:

В табл. 4.17 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.17-Таблица основной и дополнительной заработной платы.

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	8703	93826
Дополнительная зарплата	1305	14074
Зарплата исполнителя	10008	107900
Итого по статье $C_{3\Pi}$		117908

Отчисления на социальные нужды

Данная статья расходов рассчитывается по формуле [53]:

$$C_{\rm BHe6} = \kappa_{\rm BHe6} \cdot \left(3_{\rm och} + 3_{\rm don}\right) \tag{4.8}$$

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

Таблица 4.18 – Таблица отчислений на социальные нужды

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Зарплата	10008	107900
Отчисление на социальные нужды	2702	29133

Накладные расходы

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

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле [53]:

(4.9)

$$C_{\text{внеб}} = \kappa_{\text{нак}} \cdot (3_{\text{осн}} + 3_{\text{доп}})$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов, который равен 90 % (0.9).

Таблица 4.19– Таблица накладных расходов

Заработная плата	Руководитель	Инженер		
Зарплата	10008	107900		
Накладные расходы	9007	97110		

4.7 Реестер рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать

(1 0)

последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. В таблице

4.20 сведены возможные риски проекта

N⁰	Риск	Потенциальн	Вероят	Влияни	Уровень	Способы	Условия
		oe	ность	е риска	риска*	смягчения	наступлени
		воздействие	наступ	(1-5)		риска	Я
			ления				
			(1-5)				
1	Невыполне	Наказание за	2	1	Низкий	Привлечен	Систематич
	ние	невыполнени				ие	еские
	исследован	Я				дополнител	остановки
	ий в срок	контрактных				ьных	эксперимен
		обязательств				рабочих	тальных
						сил	исследован
							ий
2	Отсутстви	Невозможно	3	4	Высокий	Более	Недостаток
	e	сть				тщательное	финансиров
	необходим	проведения				планирован	ания
	ого	необходимы				ие проекта	
	оборудова	Х					
	ния и	исследовани					
	образцов	й для					
		проекта					
3	Недостове	Низкая	2	4	Средний	Тщательное	Неправильн
	рность	точность				проведение	oe
	полученны	выводов из				эксперимен	использова
	Х	эксперимент				тальных	ние
	результато	а				работ	используем
	В						ого
							оборудован
							ИЯ

Таблица 4.20 – Реестер рисков проектов

4.8 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносится финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как [53, 54]:

$$I^p_{\Phi} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \tag{4.10}$$

где I_{ϕ}^{p} - интегральный финансовый показатель разработки;

Ф_{рі} – стоимость і-го варианта исполнения;

Ф_{тах} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Так как разработка имеет одно исполненеие то:

$$I_{\Phi}^p = \frac{319162}{330625} = 0.96$$

Для аналогов соответственно:

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{330625}{330625} = 1$$
$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{325500}{330625} = 0,98$$

 I_{Φ}^{a1} -соответствует газофазному насыщению водород;

 I_{Φ}^{a2} – соответствует плазменно – имерсионной имплантации водорода.

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разах (значение меньше единицы, но больше нуля).

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

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i^m$$

$$I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i^p$$
(4.11)
(4.12)

где I_m^a – интегральный показатель ресурсоэффективности для аналога;

I^p_m – интегральный показатель ресурсоэффективности разработки;

*а*_{*i*} – весовой коэффициент *i*-го параметра;

 b_i^a — бальная оценка *i*-го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

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

Таблица 4.21 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО Критерии	Весовой коэффици ент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,25	4	3	3
2. Удобство в эксплуатации	0,3	4	3	5
3. Энергосбережение	0,15	3	4	2
4. Надежность	0,2	5	4	3
5. Материалоемкость	0,1	5	4	4
ИТОГО	1	21	18	17

$$I_m^p = 0.25 \cdot 4 + 0.3 \cdot 4 + 0.15 \cdot 3 + 0.2 \cdot 5 + 0.1 \cdot 5 = 4.15$$

$$I_1^a = 0.25 \cdot 3 + 0.3 \cdot 3 + 0.15 \cdot 4 + 0.2 \cdot 4 + 0.1 \cdot 4 = 3.45$$

$$I_2^a = 0.25 \cdot 3 + 0.3 \cdot 5 + 0.15 \cdot 2 + 0.2 \cdot 3 + 0.1 \cdot 4 = 3.55$$

Интегральный показатель эффективности разработки I^p_{финр} и аналога I^a_{финр} определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I^{p}_{\Phi_{\mu}\mu\rho} = \frac{I^{p}_{m}}{I^{p}_{\phi}}; \ I^{a}_{\Phi_{\mu}\mu\rho} = \frac{I^{a}_{m}}{I^{a}_{\phi}}$$
(4.13)

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта [53]:

$$\Theta_{\rm cp} = \frac{I^p_{\phi \rm u \rm hp}}{I^a_{\phi \rm u \rm hp}} \tag{4.14}$$

где Э_{ср} – сравнительная эффективность проекта; $I^{p}_{m_{2}}$ – интегральный показатель разработки; $I^{a}_{m_{2}}$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

$$I_{\Phi_{\text{UHP}}}^{p} = \frac{4,15}{0.91} = 4.56$$
$$I_{\Phi_{\text{UHP}}}^{a1} = \frac{3,45}{1} = 3.45$$
$$I_{\Phi_{\text{UHP}}}^{a2} = \frac{3.55}{0.93} = 3.81$$
$$\vartheta_{\text{cp1}} = \frac{4,56}{3,45} = 1.32$$
$$\vartheta_{\text{cp1}} = \frac{4.56}{3.81} = 1,2$$

№	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0.93	0,91
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3.45	3.55	4.15
3	Интегральный показатель эффективности	3.45	3.81	4.5+6
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1.32	1.2	1

Таблица 4.22 – Сравнительная эффективность разработки

Выводы к разделу

В данной главе был проведен расчет затрат на выполнение научноисследовательской работы. В процессе формирования бюджета были использованы группировки по материальным затратам (7628 руб.), по амортизационному отчислению оборудований (26575 руб.), затратам ПО основной заработной плате исполнителей (101899 руб.), затратам по дополнительной заработной плате (15379 руб.), отчислениям на социальные нужды (32431 руб.), накладные расходы (106117 руб). Таким образом, всего 3196162 бюджет составил руб. Основываясь на определении ресурсосберегающей, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования, проведя необходимый сравнительный анализ, можно сделать вывод о превосходстве выполненной разработки над аналогами. Полученные в ходе исследования результаты, могут быть использованы для дальнейших исследований систем металл-водород, а также имеет практическую ценность и в полной мере способствует решению многих фундаментальных задач.

Глава 5. Социальная ответственность

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

Для выполнения магистерской диссертации по теме диффузия водорода и влияние водорода на мартенситные превращения в двойных сплавах на основе TiNi были проведены исследовательские работы на установке электролитического наводораживания, установке Gas Reaction Controller. при которых проводились работы с оборудованием, работающих пр высоких напряжениях и давлениях. В соответствие с этим данная глава предполагает рассмотрение правил безопасной работы при выполнении основных этапов по внедрению и анализу водорода в сплавах на основе никелида титана.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Исследовательские работы проводилсиь на установке Gas Reaction controller и установка для электролитического наводораживания. Основная работа заключалась в наблюдение в режиме реального времени за процессом десорбции водорода из образцов сплава TiNi, которая отображалась на дисплее ЭВМ. Исходя из этого необходимо рассматривать эргономические требования для рабочего место опреатора, рабочее место которого связана с наблюдением дисплея ЭВМ. Для обосноваия эргономических требований используются слдеующий нормативно правовые документы:

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

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

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

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

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

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 к работе к аналитическим лабараториям допускается лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование для решения вопроса о возможности работы в лаборатории. Каждый соотрудник лабаратории должен саблюдать правила безопасности лабаратории.

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

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

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

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



Рисунок 5.1 – Расположение дисплея на столе

5.2. Вредные факторы проектируемой производственной среды

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

_	Этапы работ		DT		
Факторы				Нормативные	
(10C1 12.0.003-2015)	Разработка	Изготовле ние	Эксплуата	документы	
 Вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего 	+	+	+	ГОСТ 12.1.005-88. CH-245-71	
 Вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями перменного характера 	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03	
3 Вредные производственные факторы, связанные с акустическими колебаниями в производственной среде	-	-	+	ГОСТ 12.1.003-83 ГОСТ 12.4.026.	
4 Вредные производственные факторы, связанные со световой средой	+	+	+	ГОСТ 12.4.026-2015.	
5. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	-	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 ГОСТ 12.1.030-81	
6 Пожаровзрывоопасность.	-	-	+	НПБ 105-03	

В процессе научно исследовательских работ возможна воздействие следующих вредных производственных факторов:

 вредные производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего; вредные производственные факторы, связанные с
 электромагнитными полями перменного характера;

вредные производственные факторы, связанные с акустическими колебаниями в производственной среде;

 вредные производственные факторы, связанные со световой средой.

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

Основными факторами, характеризующими микроклимат производственной среды, являются: температура, подвижность и влажность воздуха. Отклонения данных параметров от нормы оказывает вредное влияние на человека, при этом обычно возникают ухудшение самочувствия работника, снижение эффективности работы и различные заболевания. Неблагоприятные условия могут вызывать перенапряжение механизма терморегуляции, что ведет к перегреву или переохлаждению организма.

Высокая температура приводит к быстрой утомляемости работника, может привести к перегреву организма, тепловому удару. А низкая температура может вызвать местное или общее охлаждение организма, и привести к простудному заболеванию либо обморожению. Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление.

Высокая относительная влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреванию организма, при низкой температуре увеличивается теплоотдача с поверхности кожи. Низкая влажность вызывает неприятные 104

ощущения в виде сухости слизистых оболочек дыхательных путей работающего.

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

При нормировании метеорологических условий в производственных помещениях учитывают время года, физическую тяжесть выполняемых работ, а также количество избыточного тепла в помещении. Оптимальные и допустимые метеорологические условия температуры и влажности вохдуха устанавливаются согласно ГОСТ 12.1.005-88.

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

Согласно CH-245-71 объем производственных помещений должен быть таким, чтобы на одного работающего приходилось не менее 15 м³ свободного пространства и не менее 6 м² площади.

5.2.2 Вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями перменного характера

В прцоцессе научно исслдеовательских работ, наиболее интенсиыным и длительным источником электромагнитного поля был персональный компьютер. Воздейтсивие электромагнитных полей на организм человека в течении длительного времени оказывает негативное влияния на сердочно-

сосудистую и нервную систему. Имеет место негативное влиния на зрения, когнитивные способности человека. Безопасные уровни излучений регламентируются нормами СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 и представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2– Временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей (ЭМП), создаваемых ПЭВМ на рабочих местах

Наименование параметров	ВДУ ЭМП	
Напряженность электрического	в диапазоне частот 5 Гц	25 В/м
ПОЛЯ	<u>-2кГц</u>	
	в диапазоне частот	2,5 В/м
	$2\kappa\Gamma$ ц $-400\kappa\Gamma$ ц	
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот 5 Гц	250 нТл
	<u>-2 кГц</u>	
	в диапазоне частот	25 нТл
	$2\kappa\Gamma$ ц $-400\kappa\Gamma$ ц	
Напряженность электростатического поля		15 кВ/м
Электростатический потенциал экрана видеомонитора		500 B

Для того, чтобы снизить вредное влияние электромагнитного излучения при работе с ПК необходимо соблюдать следующие общие гигиенические требования:

 Необходимо обязательно делать перерывы после 2 часов непрерывной работы на компьютере. Во время перерыва необходимо делать простейшие физические упражнения для тела и органов зрения.

– Необходимо чередовать тип работы на ПК.

Естественное освещение должно падать слева. Расстояние между двумя мониторами не менее 1,2 м. Экран монитора должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 60 – 70 см, но не ближе 50 см.

5.2.3 Вредные производственные факторы, связанные с акустическими колебаниями в производственной среде

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

В соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 допустимый уровень шума при сосредоточенной умственной работе составляет 75 дБ. Зоны с уровнем звука или эквивалентным уровнем звука выше 80 дБ обозначены знаками безопасности по ГОСТ 12.4.026.

Методы и средства коллективной защиты включают в себя:

- изменение направленности излучения шума;

рациональную планировку предприятий и производственных помещений;

акустическую обработку помещений;

– применение звукоизоляции.

В качестве материала можно использовать минеральную вату, гипсокартон, стекловату, базальтовую вату, древесное волокно, вспененный полиэтилен и др.

Применение средств индивидуальной защиты от шума наиболее эффективно в области высоких частот. Средства индивидуальной защиты включают в себя противошумные вкладыши (беруши), наушники, шлемы и каски, специальные костюмы.

5.2.4 Вредные производственные факторы, связанные со световой средой

Правильно спроектированное и рационально выполненное освещение производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность. Основной задачей данной части является определение требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещенности. Для производственных помещений всех назначений применяются системы общего (равномерного или локализованного) освещения и комбинированного (общего и местного) освещения [56].

Длина помещения А=6000 мм, ширина В=4200 мм.

Выбираем лампу дневного света ЛХБ, световой поток которой равен ФЛД = 3100 Лм при мощности 40 Вт.

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОД-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1230 мм, ширина – 266 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем λ =1,1.

Высота помещения: Н = 3600 мм.

Расстояние светильников от перекрытия: $h_c = 400$ мм.

Высота светильника над полом, высота подвеса:

 $h_n = H - hc = 3600 - 400 = 3200$ мм

Высота рабочей поверхности над полом: $h_{pn} = 1000$ мм.

Расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью:

 $h = h_n - h_{
m DII} = 3200 - 1000 = 2200$ мм

Для двухламповых светильников ОД при одиночной установке или принепрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет 3,5 м. Рассчитанная величина h = 2200 мм не соответствует требованиям.



Рисунок 5.2 – Схема размещения светильников в помещении

Оптимальное расстояние между светильниками L должно составлять:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 * 2,2 = 2,24$$

Расстояние от крайних светильников до стены является оптимальным, так как рекомендуемая величина равна

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

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока [56]:

$$\Phi = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta}$$

Где нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95): Е_н =300 Лк (разряд зрительной работы V: малой точности);

Площадь освещаемого освещения: $S = 25,2 \text{ м}^2$;

Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли: К₃=1,8 (помещение с малым выделением пыли);

$$N = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_{_{\pi}} \cdot \eta}$$

Расчет искусственного освещения показал, что нужно 12 ламп для освещения, т.е. 6 светильников ОД-2-40.

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_n = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 1.8 \cdot 2.5 \cdot 1.1}{0.42 \cdot 12} = 3005.4 \text{ мл}$$

Делаем проверку выполнения условия[56]:

$$-10\% \le \frac{\Phi_{_{\pi}_{\pi}} - \Phi_{_{n}}}{\Phi_{_{\pi}_{\pi}}} \le 20\%$$
$$\frac{\Phi_{_{\pi}_{\pi}} - \Phi_{_{n}}}{\Phi_{_{\pi}_{\pi}}} \cdot 100\% = \frac{3100 - 3005.4}{3100} = 3.05\%$$

Таким образом: −10 % ≤ 3,05 %≤20 %, необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

Для планирования расположения светильников нужно рассчитать расстояние между светильниками и расстояние от светильника до края помещения. Расстояние между светильниками по длине помещения La определяется по формуле [56]:

$$2L_a + 3 \cdot 2.66 + \frac{2L_a}{3} = 6000$$
 мм

Получено $L_a=1950,75$ мм, и $L_a/3=650,25$ мм. Видно, что значение L_a меньше оптимального расстояния между светильниками L. Аналогично расстояние между светильниками по ширине помещения $L_b=1044$ мм, и $L_b/3=348$ мм. Результат планирования расположение светильниокв показан на рисунке 5.2.

5.3 Выявление опасных факторов проектируемой производственной среды

Существует два опасных фактора, который имеют места при проведение исследовательских работ. Это:

 опасные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов;

– пожаровзрывоопасность.

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

Воздействие электрического напряжения на человека связано с протеканием через него тока. Действие электрического тока на человека носит сложный и разнообразный характер. При замыкании электрической цепи через организм человека ток оказывает термическое, электролитическое, биологическое и механическое воздействие.

Основными причинами воздействия тока на человека являются:

 случайное прикосновение или приближение на опасное расстояние к токоведущим частям;

 появление напряжения на металлических частях оборудования в результате повреждения изоляции или ошибочных действий персонала;

шаговое напряжение на поверхности земли в результате замыкания провода на землю;

 появление напряжения на отключенных токоведущих частях, на которых работают люди, вследствие ошибочного включения установки;

освобождение другого человека, находящегося под напряжением;

– воздействие атмосферного электричества, грозовых разрядов.

Согласно ГОСТ 12.1.038-82 предельно допустимые уровни напряжения прикосновения и токов, воздействию которых человек может подвергаться в процессе работы с электрооборудованием, составляют для установок в нормативном режиме: для постоянного тока – не более 0,8 В и 1мА соответственно, для переменного тока (частота 50 Гц) - не более 2,0 В и 0,3 мА соответственно. Установки работающие напряжения выше 42 В должны иметь заземления. Необходимо иметь возможность быстро отключить оборудования в случая попадания человека под напряжения (ГОСТ 12.1.030-81).

Электроустановки классифицируют по напряжению: с номинальным напряжением до 1000 В (помещение без повышенной опасности), до 1000 В с присутствием агрессивной среды (помещение с повышенной опасностью) и свыше 1000 В (особо опасное помещение). Лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности поражения электрическим током, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность. Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

 содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;

своевременно проводить техническое обслуживание;

соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;

проводить инструктаж для работников

В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений, расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

Индивидуальные защитные средства от напряжения подразделяются на основные и дополнительные. К основным защитным изолирующим средствам в установке до 1000 В относятся изолирующие штанги, клещи изолирующие и электроизмерительные указатели напряжения, диэлектрические перчатки, К слесарно-монтажный инструмент с изолирующими рукоятками. дополнительным изолирующим защитным средствам относятся средства, которые дополняют основные средства защиты, а также могут служить для защиты напряжения прикосновения И шагового напряжения. OT Дополнительными защитными средствами в установках до 1000 В служат диэлектрические галоши, диэлектрические коврики, изолирующие подставки.

5.3.2 Пожаровзрывоопасность

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

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

– использование только исправного оборудования;

 проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;

отключение электрооборудования, освещения и электропитания
 при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании
 работ;

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

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



План эвакуации из лаборатории Рисунок 5.3 – Пути эвакуации

Здание должно соответствовать требования пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу (рисунок 5.3).

5.4 Организационные мероприятия обеспечения безопасности

Подготовка спецодежды, рабочего стола, инструментов, приспособлений является первым необходимыми вещами, которые нужно сделать для обеспечения безопасности.

Проверка оборудования на исправность, отсутствия внешних повреждений является необходимыми мероприятиями. Требуется проверить исправность контрольных измерительных, сигнальных приборов, компьютеров, тумблеров, переключателей. Приступать к работе в случае неисправности любого используемого оборудования, истечении срока годности баллона и срока проверки его манометра категорический запрещается. Запрещается также приступать к работе, если человек не прошел проверку на знания правила безопасности труда.

Помещение перед работой должно быть чистым, свободном от пыли, паров, кислот и щелочей, агрессивных газов и других вредных примесей, вызывающий коррозию. Недопустимо наличие открытого огня около прибора.

После окончания работы с установкой необходимо:

- убедиться, что все клапаны контроллера закрыты;
- выйти из программы, отключить питание компьютера;
- отключить установку и насос от электросети.

5.5 Экологическая безопасность

Экологичекая безопасность в данном случае представляет собой способность отходов исследования не оказывать отрицательного воздействия на окружающую среду за пределами допустимых значений. В данном исследовании отходами являются раствор электролита, металлическая стружка полученная в процессе шлифовки образцов TiNi, использованные наждачные
бумаги. Электролитический раствор не представляет собой экологической опасности, так как является растовром NaCl в дистиллированной воде, содержанием не более 1 %.

Для перехода к безотходным производствам в лаборатории необходимо позаботиться о раздельных контейнерах для отходов бытового характера: отдельные мусорные баки для бумаги, стекла, металлических частей, пластика, резины и т. д. Необходимо заключить договор с компанией, вывозящей мусор, чтобы она обеспечивала доставку разделенных отходов фирмам, занимающимся переработкой отходов.

5.6 Защита в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей. Есть два вида чрезвычайных ситуации:

техногенная;

– природная.

К техногенным ЧС относиться можно отнести пожары, взрывы, диверсии, выбросы ядовитых веществ, пожары, взрывы. К природным ЧС можно отнести природные катаклизмы. К наиболее вероятным техногенной ЧС является пожары. Для предотвращения пожаров, взрывов необходимо соблюдать правила техники безопасности и организовывать мероприятия, упомянутые в разделе 5.2.2.

При возникновении пожаров необходимо:

сообщит о возникновения возгорания пожарным службам;

 отключить по мере возможности все электроческие оборудования от розетки;

- закрыть по мере возможности все окна в помешении;

– покинуть помешения по схеме эвакуации.

Наиболее вероятным природным катаклизмом являются сильные морозы. Для защиты от сильных морозов производственные здания должны быть оборудованы запасными электрогенераторами и теплогенераторами. Помещения при сильном морозе должны быть обеспечены приборами обогревания. Для транспортировки персонала к рабочему месту и обратно домой, предприятия должны иметь рабочий транспорт. Производственные помещения должны быть обеспечены суточной нормой питьевой воды.

Выводы к разделу

Вредные производственные факторы такие какие отклонение микроклиматы от нормы, производственный шум, электромагнитные волны, недостаточная освещенность можно и контролировать и свести к минимуму путем применение вытяжки, кондиционеров, специальных звукооизолирующих материалов, рациональным планированием помешений, контролированием работы за ЭВМ. Для предотврашения опасных произведственных факторов необходимо саблюдение правил пожнарной и электрической безопасности.

Влияния исследовательской работы на окружающей среды минимальное. Оно ограничивается металической стружкой полученной в резлультате шлифовки образцов и электролитическим растовором (1 % NaCl в H₂O).

Для предотврашения техногенной ЧС необходимо саблюдение правил пожарной и электробезопасности. Наиболее вероятным природным катаклизмом является сильные морозы.

Заключение

В результате исследований были получены следующие результаты:

1. Сравнением с модельными профилями распределения водорода определён коэффициент диффузии водорода D_H в B2 и B19' фазах при комнатной температуре. В аустенитной B2 фазе значения D_H в три раза выше, чем в маретнситной B19' фазе. D_H равняется значению $D_{aycmenum} = 9,0 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{c}$ и $D_{mapmencum} = 3,0 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{c}$

 После электролитического наводораживания в состоянии аустенита и длительного старения в сплаве Ті_{49,3}Ni_{50,7} наблюдается подавления МП В2→В19′ в объёме материала

 После электролитического наводораживания в состоянии мартенсита и длительного старения в сплаве Ti_{49,8}Ni_{50,2} не наблюдается подавления МП B2→B19′

4. После электролитического наводораживания в сплаве Ti_{49,1}Ni_{50,9} наблюдается два состояния атомов водорода. Это состояния, которое в литературе относят атомам водорода находящиеся в междоузельных позициях и атомам водорода находящиеся в различных дефектах

5. После электролитического наводораживания и длительного старения сплава Ti_{49,1}Ni_{50,9} имеется только одно состояния атомов водорода, с энергией связи 0,32 эВ, которое предположительно связано с устойчивыми состояниями междоузельного водорода и воможно с дефектными состояниями атомов водорода.

118

Список литературы

1. Runciman A. et al. Effects of hydrogen on the phases and transition temperatures of NiTi //Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. -2006. - C. 185.

2. House K. et al. Corrosion of orthodontic appliances—should we care? //American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics. $-2008. - T. 133. - N_{\odot}. 4. - C. 584-592.$

3. Schmidt R. et al. Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1989. – T. 1. – №. 14. – C. 2473.

 Mazzolai F. M. et al. Hydrogen diffusion and interpretation of the 200 K anelastic relaxation in NiTi alloys //Applied physics letters. – 2004. – T. 85. – №. 14. – C. 2756-2758.

 Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах //Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – №. 10. – С. 1107-1129.

 Yoshinari O., Itoh D. Hydrogen Diffusivity and Permeability In Pd50xTi50 (Cr, Fe) x Alloys //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2007.
– T. 561. – C. 2353-2356.

7. Yokoyama K. et al. Hydrogen absorption and thermal desorption behaviors of Ni–Ti superelastic alloy subjected to sustained tensile-straining test with hydrogen charging //Scripta materialia. – 2007. – T. 57. – N_{2} . 5. – C. 393-396.

8. Brauer E., Gruner R., Rauch F. Kinetics and Mechanism of Hydrogen Diffusion in Hydrides of Titanium, Zirconium and TiNi0. 5 //Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1983. – T. 87. – №. 4. – C. 341-345.

9. Asaoka K., Yokoyama K., Nagumo M. Hydrogen embrittlement of nickel-titanium alloy in biological environment //Metallurgical and Materials Transactions A. $-2002. - T. 33. - N_{\odot}. 3. - C. 495-501.$

10. Zhu J. H., Liu C. T., Chen C. H. Effect of iron additions on environmental embrittlement of NiTi-base alloys //Intermetallics. $-2004. - T. 12. - N_{\odot}$. 7-9. - C. 859-868.

11. Baturin A. et al. Effect of hydrogen redistribution during aging on the structure and phase state of nanocrystalline and coarse-grained TiNi alloys //Journal of Alloys and Compounds. -2018. -T. 751. -C. 359-363.

12. Nagaoka A., Yokoyama K., Sakai J. Evaluation of hydrogen absorption behaviour during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti– 6Al–4V and Ni–Ti superelastic alloys //Corrosion Science. – 2010. – T. 52. – №. 4. – C. 1130-1138.

13. Yokoyama K. et al. Effect of constituent phase of Ni–Ti shape memory alloy on susceptibility to hydrogen embrittlement //Materials Science and Engineering: A. $-2004. - T. 374. - N_{\odot}. 1-2. - C. 177-183.$

14. Yokoyama K. et al. Hydrogen embrittlement of work-hardened Ni–Ti alloy in fluoride solutions //Biomaterials. – $2005. - T. 26. - N_{\odot}. 1. - C. 101-108.$

15. Yokoyama K. et al. Susceptibility to delayed fracture of Ni–Ti superelastic alloy //Materials Science and Engineering: A. $-2003. - T. 341. - N_{\odot}. 1-2. - C. 91-97.$

16. Yokoyama K. et al. Degradation of tensile strength of Ni–Ti superelastic alloy due to hydrogen absorption in methanol solution containing hydrochloric acid //Materials Science and Engineering: A. $-2003. - T. 360. - N_{\odot}. 1-2. - C. 153-159.$

17. Tomita M. et al. Hydrogen thermal desorption behavior of Ni–Ti superelastic alloy subjected to tensile deformation after hydrogen charging //Materials Science and Engineering: A. $-2008. - T. 476. - N_{\odot}. 1-2. - C. 308-315.$

18. Shimada T., Yokoyama K., Sakai J. Improved fracture properties of Ni-Ti superelastic alloy under sustained tensile load in physiological saline solution containing hydrogen peroxide by hydrogen charging //Journal of Alloys and Compounds. -2018. - T. 752. - C. 1-7. 19. Ota A. et al. Hydrogen absorption and thermal desorption behavior of Ni-Ti superelastic alloy immersed in neutral NaCl and NaF solutions under applied potential //Materials transactions. – 2009. – C. 0906150813-0906150813.

20. Asaoka K., Yokoyama K., Nagumo M. Hydrogen embrittlement of nickel-titanium alloy in biological environment //Metallurgical and Materials Transactions A. $-2002. - T. 33. - N_{\odot}. 3. - C. 495-501.$

21. Yokoyama K. et al. Hydrogen embrittlement of Ni–Ti superelastic alloy aged at room temperature after hydrogen charging //Materials Science and Engineering: A. $-2007. - T. 466. - N_{\odot}. 1-2. - C. 106-113.$

22. Ribeiro R. M., Lemus L. F., Dos Santos D. S. Hydrogen absorption study of Ti-based alloys performed by melt-spinning //Materials Research. -2013. - T. 16. $- N_{2}$. 3. - C. 679-682.

23. Saito T., Yokoyama T., Takasaki A. Hydrogenation of TiNi shape memory alloy produced by mechanical alloying //Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – T. 509. – C. S779-S781.

24. Kaneko K. et al. Degradation in performance of orthodontic wires caused by hydrogen absorption during short-term immersion in 2.0% acidulated phosphate fluoride solution //The Angle Orthodontist. – 2004. – T. 74. – No. 4. – C. 487-495.

25. Yokoyama K., Tomita M., Sakai J. Hydrogen embrittlement behavior induced by dynamic martensite transformation of Ni–Ti superelastic alloy //Acta Materialia. – 2009. – T. 57. – N_{2} . 6. – C. 1875-1885.

26. Yokoyama K., Nagaoka A., Sakai J. Effects of the hydrogen absorption conditions on the hydrogen embrittlement behavior of Ni–Ti superelastic alloy //ISIJ international. – 2012. – T. 52. – No. 2. – C. 255-262.

27. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys //Progress in materials science. – 2005. – T. 50. – №. 5. – C. 511-678.

28. Гюнтер В. Э. и др. Никелид титана: медицинский материал нового поколения. – 2006.

29. Хусаинов М. А., Малухина О. А., Андреев В. А. Фазовые переходы в сплавах никелида титана с эффектом памяти формы //Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. – 2015. – №. 3-2 (86).

30. Elahinia M. H. et al. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review //Progress in materials science. – 2012. – T. 57. – №. 5. – C. 911-946.

31. Лихачев В. А., Соросовский образовательный журнал. № 3, 1997

32. Li X. et al. Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires //Acta Biomaterialia. – 2007. – T. 3. – №. 5. – C. 807-815

33. Rerhrhaye W. et al. Degradation of the mechanical properties of orthodontic NiTi alloys in the oral environment: an in vitro study //International orthodontics. -2014. -T. 12. $-N_{2}$. 3. -C. 271-280.

34. Zhu J. H., Liu C. T., Chen C. H. Effect of iron additions on environmental embrittlement of NiTi-base alloys //Intermetallics. $-2004. - T. 12. - N_{\odot}$. 7-9. - C. 859-868.

35. Pelton B. L., Slater T., Pelton A. R. Effects of hydrogen in TiNi //Proceedings of the Second International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST). – 1997.

36. Holec D. et al. Ab initio study of point defects in NiTi-based alloys //arXiv preprint arXiv:1310.4189. – 2013.

37. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. – Металлургия, 1974.

38. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. – Springer Science & Business Media, 2007. – T. 155.

Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твердого тела. – М. : Высш. шк.,
2000.

40. Харченко С.Ю. Николаева А.Н. Кудияров, В.Н. Стенд электролитического насыщения водородом конструкционных материалов при повышенных температурах.

122

41. Нехин М., Кузнецов А., Шапон П. Спектрометр тлеющего разряда PROFILER-2-мощный аналитический инструмент послойного анализа материалов //Аналитика. – 2012. – Т. 5. – №. 4. – С. 34-43.

42. Спектрометр тлеющего разряда GD-PROFILER. Руководство пользователя. Инструкция по эксплуатации

43. Кудияров В. Н. и др. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды //Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 9. – С. 117-121.

44. Кудияров В. Н. Изучение влияния ионизирующего излучения на перераспределение водорода в титановом сплаве BT1-0 : дис. – диссертация на соискание квалификации магистра/ВН Кудияров, 2013.

45. Цзиньян Ю. Исследование накопления водорода в сплаве никелида титана при электролитическом наводороживании. Выпускная квалификационная работа (на соискание квалификации баклавр). Томский политехнический университет.2017 г.

46. Demouchy S., Mackwell S. Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine //Physics and Chemistry of Minerals. -2006. - T.33. $- N_{\odot}$. 5. - C. 347-355.

47. Wu J. et al. Phase transformation behavior of a TiNiCu shape memory alloy electrolytically charged with hydrogen //Rare Metals(English Edition). -2005. -T. 24. $-N_{2}$. 2. -C. 190-193.

48. Bergers K. et al. Determination of hydrogen in steel by thermal desorption mass spectrometry //steel research international. $-2010. - T. 81. - N_{\odot}. 7. - C. 499-507.$

49. Yokoyama K. et al. Strong interactions between hydrogen in solid solution and stress-induced martensite transformation of Ni–Ti superelastic alloy //Philosophical Magazine Letters. $-2017. - T. 97. - N_{\odot}. 1. - C. 11-18.$

123

50. Wert C. A., Frank R. C. Trapping of interstitials in metals //Annual Review of Materials Science. $-1983. - T. 13. - N_{\odot}. 1. - C. 139-172.$

51. Lee J. Y., Lee J. L. A trapping theory of hydrogen in pure iron //Philosophical Magazine A. $-1987. - T. 56. - N_{\odot}. 3. - C. 293-309.$

52. Pressouyre G. M. A classification of hydrogen traps in steel //Metallurgical and Materials Transactions A. – 1979. – T. 10. – №. 10. – C. 1571-1573.

53. Видяев И. Г., Серикова Г. Н., Гаврикова Н. А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебнометодическое пособие //ИГ Видяев, ГН Серикова, НА Гаврикова, НВ Шаповалова, ЛР Тухватулина ЗВ Криницына. – 2014.

54. Арутюнова Д. В. Стратегический менеджмент. Учебное пособие. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2010. 122 с //Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.aup.ru. (дата обращения: 01.05. 2019 г.). – 2007.

55. Кондратьева М. Н., Тен Е. В. Экономика предприятия. – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования" Ульяновский государственный технический университет", 2006.

56. Гоман В. В., Тарасов Ф. Е. Проектирование и расчет систем искусственного освещения: учебное пособие. – 2013.

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

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

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

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

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

62. ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды

63. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация

64. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

66. CH 245-71 Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий

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

68. ГОСТ 12.1.003-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ).Шум. Общие требования безопасности

69. ГОСТ 12.4.026-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Цвета сигнальные, знаки безопасности и разметка сигнальная. Назначение и правила применения. Общие технические требования и характеристики. Методы испытаний.

70. ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (с Изменением N 1)

71. ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление (с Изменением N 1)

125

72. НПБ 105-03 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности

73. Инструкция № 2-25 по охране труда при выполнении работ на установке Gas Reaction Controller

Приложение А

Chapter 1

Diffusion of hydrogen in TiNi based alloys

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ71	Кабдылкаков Ержан Аскарулы		

Консультант школы отделения (НОЦ) – Экспериментальной физики:

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

Консультант – лингвист ОИЯ ШБИП<u>:</u>

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Преподаватель ОИЯ ШБИП	Шайкина Ольга Игоревна			

1 Diffusion of hydrogen in TiNi based alloys

1.1 Diffusion of hydrogen in a metal

The hydrogen atom is the smallest atom in Mendeleev's periodic table. Because of this, hydrogen is very mobile in the metal. Metals in turn absorb hydrogen very strongly.

Diffusion of hydrogen in metals occurs in the form of protons. Protons move in the metal under the influence of a weak constant electric field. The diffusion of hydrogen in metals proceeds very rapidly, since the proton size is hundreds of thousands of times smaller than the dimensions of the atoms.

If the outer surface of the metal is in contact with hydrogen and in the metal there are no irregularities in the regularity of the crystal lattice and its continuity, then the process of hydrogen interaction at a certain temperature after a certain period of time will end with the hydrogen saturation of the metal. If the metal contains a cavity in its structure, then hydrogen will accumulate in them. Accumulating, hydrogen will cause internal stresses. In particular, the accumulation of hydrogen near microdefects causes the formation of new defects, due to high pressures. Because of this, the performance characteristics of metals and alloys are sharply reduced [37, 38]. Also at certain concentrations, hydrogen can build chemical bonds with metals, which are called hydrides.

Hydrogen diffuses through the critical lattice mainly along interstitial positions. Interstitial positions are determined by the geometry of the crystal lattice. For example, in fcc and bcc lattices, the interstitial dissolved elements occupy octahedral and tetrahedral interdigit positions. Figure 1 shows diagrams of octahedral and tetrahedral positions for bcc and fcc metals [37].

When an ion of hydrogen moves from one interstitial to another, they have to undergo an energy barrier. Therefore, the hydrogen diffusion coefficient D obeys the well-known Arrhenius law [39]:



The octahedral interstices are formed by six metal atoms, the centers of the imitating spheres of which are located octahedra. The tetrahedral interstice is formed by 4 metal atoms located at the vertices of the tetrahedron. The volume of the octahedral polyhedron is much larger than the tetrahedral polyhedron. In fcc metals, 4 octahedral interstitial sites and 8 tetrahedral interstices are per unit cell. In bcc metals there are 12 tetrahedral interstitial sites and 6 octahedral interstices [37]. At very low temperatures, the diffusion of hydrogen will be determined by quantum effects.

In isotropic media, diffusion changes according to Fick's law. The first Fick law for a one-dimensional Cartesian coordinate system has the form [39]:

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2}$$

J - flow of particle

C – concentration of diffusing particles;

D-diffusion constant.

One-dimensional Fick's second law describes the dependence of the change in the concentration of diffusing particles, on the coordinates.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{3}$$

The diffusion coefficient (diffusion constant) is a quantitative characteristic of the diffusion rate. The diffusion coefficient determines the ability of one substance to diffuse in another.

The materials can vary their diffusion coefficient of hydrogen after the alotropeic transition. This change is associated with a change in the crystal structure of the material. For example, a ferritic base-centered cubic structure has a high rate of diffusion of hydrogen, while an austenitic face-centered cubic structure has a lower diffusion rate. while in the martensitic tetragonal cubic structure the value of the diffusion coefficient lies between the ferrite and austenite structure.

1.2 Review of the studies carried out to determine the diffusion coefficient of hydrogen in TiNi.

The TiNi alloy has two main phases. The high-temperature phase is called austenite and has an ordered bcc lattice (type CsCl) often denoted as B2. When the temperature is lowered (or when the load is applied), the austenite diffuses without diffusion into a distorted monoclinic structure, which is designated B19[°]. In some cases, another phase with a rhombohedral structure is observed in binary alloys, which is denoted as R [11].



Figure 1.2 – A) B2 structure in austenitic state, b) rhombic R structure, c) B19[°] structure in martensite state [28]

In a cubic B2 lattice, there are three inequivalent interstitial positions (Figure 3). The first is the tetrahedral position of B in which the nearest atoms are 2 atoms of nickel and 2 atoms of titanium. The second is the octahedral position A in which at the nearest distance there are 4 atoms of nickel and 2 atoms of titanium. The third is the octahedral position C in which the nearest atoms are 2 atoms of nickel and 4 atoms of titanium. Calculations from the first principles have shown that the octahedral state of A is energetically unprofitable, unlike states B and C. A detailed analysis of lattice relaxation with hydrogen atoms has shown that if a hydrogen atom is placed in a tetrahedral state, it relaxes into an octahedral position C in which the nearest surroundings turn out to be 4 titanium atoms and only 2 nickel atoms [36].



Figure 1.3 – Interstitial positions in the lattice B2 [36].

The diffusion coefficient of hydrogen in TiNi has been studied in several studies. Studies were conducted using different methods. The earliest studies of hydrogen diffusion were carried out by gas-phase saturation [3]. In this study, cylindrical samples of TiNi, with a sputtered paladium surface, were saturated with hydrogen in a vacuum at 500, 600, 800 °C. When hydrogen samples are absorbed by hydrogen samples, the pressure in the chamber decreases. By changing the hydrogen was obtained (Fig. 4).



Figure 1.4 – Pressure of the hydrogen gas as a function of the time of hydrogen absorption from the TiNi alloy at three different temperatures [3].

According to the change in the hydrogen concentration, the hydrogen diffusion coefficient was calculated for three different temperatures. From these values, an Arlenus graph with parameters $E = 480 \pm 50$ meV and $D_0 = 4.7 \times 10^{-3}$ cm²/s was obtained. In this article, the authors compare the diffusion coefficient in TiNi with other metal systems (Figure 5). In which the structure has bcc (vanadium, niobium and tantalum), fcc (palladium, copper and nickel), and the structure of CsCl (NiTi and FeTi).



Figure 1.5 – Arrhenius dependence of the diffusion coefficient of hydrogen in metals and alloys with bcc, fcc and B2 (CsCl) crystal lattices [3]

Figure 5 shows that the diffusion rate at low temperatures increases most rapidly in bcc metals, and it gradually becomes smaller in the fcc and CsCl (B2) structures. The authors believe that the reason for the differences in the diffusion coefficients are the parameters of the crystal lattice.

In the study [4], the authors measured the diffusion coefficient in $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ by the gas saturation method and the method of mechanical spectroscopy. In the method of mechanical spectroscopy, the diffusion coefficient of hydrogen was calculated from the internal friction relaxation time using the following formula.

$$D_E = \frac{a^2}{18\tau} \tag{4}$$

Here:

 τ is the relaxation time;

a is the lattice parameter.

The samples were saturated with hydrogen at 1200 K before and gas atmosphere H₂ (P = 1 bar) was used. ($n_H = H / Me = 0.01$). The diffusion coefficient D_E is called the Einstein diffusion coefficient. The diffusion coefficient of Einstein

describes not the diffusion of the particle flux, but characterizes the interstitial atoms between the nodes by the crystal lattice. Also D_E is called the coefficient of microscopic diffusion.

Other specimens with the same compositions were saturated with hydrogen by the gas-phase saturation method. The saturation temperature was in the interval from 323 K to 1063 K. A change in the pressure of the chamber produced a diffusion profile of hydrogen (Fig. 6).



Figure 1.6 – Pressure of hydrogen gas as a function of the time of hydrogen absorption by Ni_{50.8}Ti_{49.2} samples at different temperatures [4].

The isotherms determined the diffusion coefficient of hydrogen, using the second Fick's law. The values of the diffusion coefficients of hydrogen determined by saturation from the gas phase and the values of the diffusion coefficients of hydrogen determined by the method of mechanical spectroscopy fit into one Arennius dependence (Fig. 7).



Figure 1.7 – Arrhenius dependence of the chemical and Einstein hydrogen diffusion coefficients in alloys NixTi1-x obtained from absorption experiments (\Box , •) and from data on internal friction (•,•,•,•,•,•,•,•,•). The composition of the alloys was as follows: x = 0.508 (•,•,•,•); x = 0.5 (•,•,•,•,•); x = 0.51 (•,•,•) [4].

As you can see, the data points D_E coincide with the points D_c , which indicates that within the experimental error these two values coincide for the concentration that were used in this work.

The diffusion coefficients of D_C and D_E have a different physical meaning. As noted above, DC is used to describe the collective motion of atoms, in the presence of a gradient of the concentration, which is described by the laws of Fick. And the coefficient DE describes the motion of one particle through the interstices, where the gradient of concentration ostsutsvuet.

In [5] it is said that at low concentrations, when the interaction between hydrogen atoms can be neglected, the diffusion coefficient of D_C and D_E is equal, but at high concentrations these values have different values. Therefore, in order to confidently talk about the presence or absence of the dependence of the diffusion coefficient of D_C on the structural phase state, it is necessary to measure the diffusion coefficients of hydrogen by one method in two different phases.

In the study [6], the diffusion coefficients were measured by the permeability method on the $Pd_{47}Ti_{50}Cr_3$ alloy. The diffusion coefficient of hydrogen was determined from the time dependence of the flow of hydrogen through a disk with a diameter of 12 mm and a thickness of 0.25 to 0.5 mm. Figure 8 shows the data on the temperature dependence of several alloys investigated in [13]. The temperature of the beginning of the direct MP is 659 K, and the temperature of the start of the reverse MT is 677 K [13].



Figure 1.8 – Temperature dependence of the diffusion coefficient of hydrogen in alloys Pd_{50-x} Ti₅₀ (Cr, Fe) [6].

The diffusion coefficient was measured at a temperature range at which a martensitic direct and reverse transformation occurred in $Pd_{47}Ti_{50}Cr_3$. In the direct marettnite transformation of $B2 \rightarrow B19$, the diffusion coefficient was reduced by a factor of 5 (Fig. 8). That is, the diffusion in the martensite state is lower than in the austenitic state. This work also measured the permeability and diffusion coefficient of hydrogen for alloys $Pd_{50}Ti_{50}$, Pd_{45} $Ti_{50}Cr_5$, $Pd_{43}Ti_{50}Fe_7$. In the temperature range of 573-773 K, the sample of the $Pd_{50}Ti_{50}$ alloy has the structure B19, and the samples Pd $_{45}$ $Ti_{50}Cr_5$, and $Pd_{43}Ti_{50}Fe_7$ have the structure B2. It can be seen from Fig. 8 that for these alloys there are no features on the Arrhenius dependence.

In [7], the samples were saturated with hydrogen in a 0.9 NaCl solution by an electrolytic method for 2 hours, with a current density of 10 A / m^2 . One sample was saturated under an applied external load the result of which was the occurrence a

martensitic transition occurred, and one sample was saturated without application of an external load, and the sample was in the austenitic state.

After this, the layers of the sample were gradually removed by grinding and the concentration of hydrogen was measured therein. Thermodesorption analysis was used to measure the concentration. After that, we plotted the graph of the abundance of hydrogen in depth (Figure 9).



Figure 1.9 – Concentration of hydrogen as a function of the distance from the surface of the hydrogenated sample of the TiNi alloy in the austenite state and in the martensite state caused by the applied load [7].

During the application of the load, a martensitic transition was intensively induced in the sample, the result of which was the occurence the sample passed into a martensitic state. It can be seen from figure 9 that in a sample that is in a marquee state, the hydrogen concentration on the surface is less, which indicates that hydrogen penetrates into the interior of the sample faster than in the sample where there is no external load. These data may indicate that in the austenitic state the diffusion coefficient of hydrogen is lower. But it is impossible to draw unambiguous conclusions, since the applied load can also influence the diffusion of hydrogen into the interior of the sample.

There are a number of studies in which the hydrogen diffusion coefficient is measured after electrolytic hydrogenation. In the study $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ were electrolytic hydrogenated in a solution of H₂SO₄. The time for hydrogenation was one hour. With

the help of X-ray diffraction analysis it was found that as a result hydrogenation formed hydrides. With the help of this method, the distribution profile of these hydrides was determined in depth (Figure 10). According to this profiled the diffusion coefficient of hydrogen was determined, which turned out to be equal to $5x10^{-14}$ m²/s. The coefficient was determined for a temperature of 298 K, for which the alloy has the structure B2.



Figure 10 – Depth distribution of the hydride sample for $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$.

The diffusion coefficient of hydrogen in electrolytic hydrogen-saturated TiNi0.5 alloy was determined to used nuclear reaction [8]:

$$^{15}N+^{1}H \rightarrow 12C+ {}^{4}He+\gamma (E_{\gamma} = 4.43 \text{ MeV}).$$

Hydrogenation persisted in a solution of H_2SO_4 . The isotope was reacted with TiNiH hydride at room temperature. The value of the diffusion coefficient was $D = 8.11 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

In [9] Ti_{0.56}Ni_{44.2}, cylindrical samples 0.56 mm in diameter were hydrogenated at room temperature by an electrolytic method in 0.9 NaCl solution. The current density was 1 and 10 A/m². The samples were hydrogenated for 20 and 120 hours for both current plaques. The diffusion coefficient was measured by the microhardness method and was $D = 9 * 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. Using this coefficient, the theoretical distribution of diffusion was constructed.

In [10], the hydrogen diffusion coefficient was determined from the microhardness distribution in the equiatomic TiNi alloy (the structural state of the

samples in [10] was not determined) under the assumption that the microhardness is proportional to the hydrogen concentration. This makes it possible to use Fick's second law to determine the diffusion coefficient of hydrogen. Hydrogenation was carried out in an aqueous solution of an acid H_2SO_4 . Figure 11 shows the microhardness distribution profile from which the diffusion coefficient of hydrogen was calculated.



Figure 1.11 – Profile of microhardness distribution in hydrogenated samples of alloys (Ni, Fe) Ti [10].

For the equiatomic TiNi alloy, the value $D = 2x10^{-14} \text{ m}^2 / \text{s}$ was obtained. This value is somewhat smaller than in [15, 16, 17]. The addition of 10 at.% iron reduces the value of D to a value of $6.9x10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$.

Conclusion

The existing experimental data on the diffusion of hydrogen in TiNi alloys hydrogen-saturated from the gas phase do not give an unambiguous picture of the dependence of the diffusion characteristics of hydrogen depending on the initial structure (martensite or austenite). Data on the diffusion of hydrogen at room temperature hydrogenated by the electrolytic method are obtained mainly on samples with an unknown structural state, which also does not allow us to conclude that the diffusion coefficient of hydrogen depends on the initial structural phase state. These data are very important for estimating the diffusion distribution of hydrogen upon long-term venting, since it has been shown in a number of papers that hydrogen practically does not leave the samples under these conditions.