

УДК 539.3

ОСОБЛИВОСТІ ДЕФОРМУВАННЯ СПЛАВУ НІТИНОЛ ПІСЛЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО НАВОДНЮВАННЯ

В. П. ЯСНІЙ¹, Г. М. НИКИФОРЧИН², О. Т. ЦИРУЛЬНИК², О. З. СТУДЕНТ²

¹ Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено специфіку впливу наводнювання Ni–Ti сплаву з пам'яттю форми на його схильність до деформування з використанням металографічних, електрохімічних та механічних досліджень. На кривих розтягу зразків зі сплаву Ni–Ti у початковому стані виділено три ділянки. Перша з них лінійна, обумовлена пружною деформацією сплаву з вихідною структурою аустеніту; друга – нелінійна, пов'язана з псевдопружними структурними перетвореннями вихідної структури аустеніту в мартенсит; а третя – лінійна, викликана пружною деформацією мартенситу, що утворився під час деформації аустеніту. Після наводнювання сплаву Ni–Ti псевдопружна трансформація структури розпочинається за нижчого напруження, ніж без наводнювання. В цьому випадку зразки руйнуються після завершення такої трансформації і за суттєво меншої пластичності порівняно з ненаводненим сплавом. Припущено, що за електролітичного наводнювання на поверхні сплаву Ni–Ti виникають умови для утворення шару дуже крихкої гідридної фази, товщину якого визначає не струм під час наводнювання, а тривалість процесу.

Ключові слова: Ni–Ti сплав, електролітичне наводнювання, навантаження розтягом, деформівна поведінка.

Сплави з ефектом пам'яті форми (СПФ) мають унікальні властивості. Завдяки цьому їх застосовують в аерокосмічній промисловості [1], біомедицині [2–4], ядерній енергетиці, цивільному та промисловому будівництві [5–9] тощо. Найвідомішим сплавом з ефектом пам'яті є нітинол [10]. Незважаючи на те, що такі матеріали належать до класу функціональних, до них також висувають вимоги щодо рівня конструктивної міцності, яка пов'язана зі структурно-фазовими перетвореннями, які властиві таким матеріалам під впливом температури [11] чи деформації [12], та залежить також від впливу зовнішніх та технологічних корозивно-наводнювальних середовищ [13]. Адже з літератури відомо, що під впливом водню знижується пластичність [14], втрачається ефект пам'яті форми [15] і зменшується втомна довговічність [16] Ni–Ti сплавів. Причому пластичність і міцність Ni–Ti сплаву знижуються, починаючи з концентрацій водню $\sim 10\text{...}50 \text{ ppm}^{-1}$) [17–19]. З огляду на це, важливо дослідити вплив водню, з одного боку, на функціональні властивості СПФ, а з іншого – на його механічну поведінку.

Мета роботи – дослідити вплив водню, абсорбованого нікель-титановим сплавом з пам'яттю форми, на особливості деформування цього сплаву.

Методичні аспекти випробувань. Об'єкт досліджень – пруток сплаву нітинол (Ni_{55,8}Ti_{44,2}). У сертифікаті на постачання заявлений такий хімічний склад сплаву (wt.%): 55,78 Ni, 0,005 Co, 0,005 Cu, 0,005 Cr, 0,012 Fe, 0,005 Nb, 0,032 C, 0,001 H, 0,040 O, 0,001 N, Ti – решта. Його механічні характеристики: границя міцності 855 МПа, границя плинності 228 МПа, відносне видовження 19%.

Рис. 1. Загальний вигляд зразка з надрізом.

Fig. 1. A general view of the specimen with a notch.



Циліндричні зразки з нетто-перерізом робочої частини 5 mm випробовували розтягом на установці УМЕ-10Т (рис. 1). Частину зразків перед механічними випробами електролітично наводнювали. За робоче середовище використали водний розчин плавикової кислоти з рН 2. Після наводнювання зразки навантажували на повітрі за швидкості переміщення активного затискача 1 mm/h.

Металографічні дослідження сплаву виконали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою мікрорентгенівського спектрального аналізу INCA Energy 350.

Результати експериментів та їх обговорення. Металографічні дослідження. Незалежно від перерізу (поздовжній чи поперечний), в якому аналізували структуру, зерна в основному мали полігональну морфологію у вигляді практично рівновісних зерен (рис. 2).

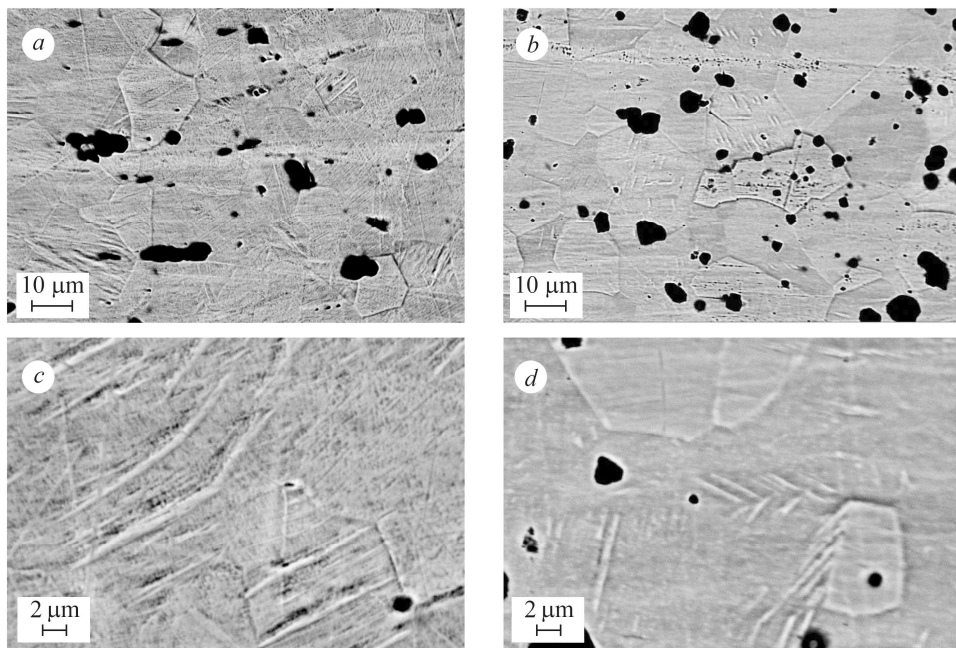


Рис. 2. Структура сплаву нітинол на поздовжньому (a, c) та поперечному (b, d) шліфах.

Fig. 2. Structure of the nitinol alloy on polished surfaces in the longitudinal (a, c) and transverse cross-section (b, d) of the rolled rod.

Отже, за формою зерен не можна говорити про наявність текстури у вихідному стані сплаву. Тому припустили, що на заключному етапі виготовлення прутків з нітинолу до них застосували високотемпературне термічне оброблення, яке забезпечило повну перекристалізацію сплаву. Структура сплаву морфологічно відповідала аустеніту з практично паралельними двійниками в межах поодиноких зерен, які у вигляді пакетів перетинали ці зерна, причому двійники не завжди поширювалися від межі до межі зерна. Спостерігали чіткий зв'язок орієнтації двійників з кристалографією зерен, оскільки орієнтація двійникових пакетів змінювалася від зерна до зерна.

На фоні аустенітної матриці в структурі сплаву спостерігали досить великі (до 10 μm завбільшки) включення, які в перерізі мали округлу форму і були практично однакові і на поздовжньому, і на поперечному шліфах. З'ясовували природу включень у структурі нітинолу за допомогою мікрорентгенівського спектрального аналізу. Виявили, що основним елементом в складі цих включень є титан (в середньому $\sim 98 \text{ wt.}\%$), тоді як до складу матриці входило 44 wt.% титану і 56 wt.% нікелю, що приблизно відповідало складу сплаву, заявленому у сертифікаті на постачання.

Механічні дослідження. Зразки циклічно навантажували розтягом за покривного збільшення максимального рівня напружень у кожному наступному циклі навантаження. Оскільки у першому циклі після початкової лінійної ділянки навантаження з пружним характером деформування сплаву виявили нелінійну ділянку, спричинену зменшенням напружень, то подальші цикли навантаження виконували так: ще 3 цикли аж до зникнення ділянки зі зниженням напружень (рис. 3a). Через 24 h витримання зразка у розвантаженому стані здійснили ще 3 цикли навантаження (рис. 3b). Після цього зразок навантажували розтягом із швидкістю переміщення активного затискача 1 mm/h до руйнування.

З отриманих діаграм зробили висновок, що загалом на кривих навантаження розтягом зразків можна виділити три ділянки (рис. 3): лінійні, нахили яких відповідали нахилу прямої, позначеної *A* на рис 3b; нелінійні на етапі зниження напружень; лінійні з нахилом, який відповідає прямій з позначкою *B* на рис 3b.

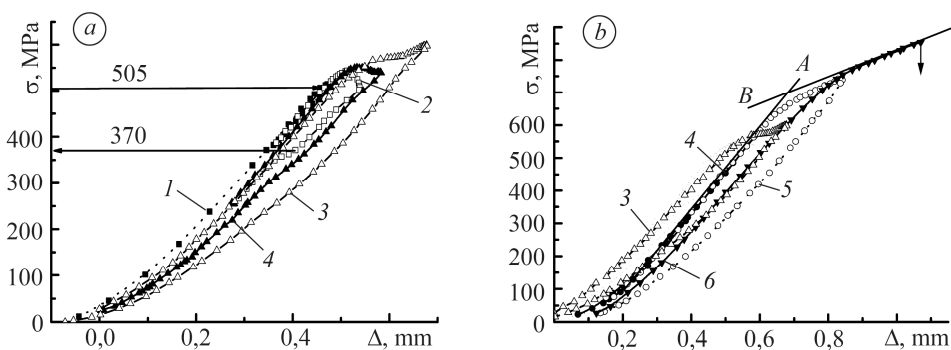


Рис. 3. Цикли навантаження-розвантаження зразка зі сплаву нітинол у вихідному стані до (a) і після (b) завершення мартенситного перетворення. Лінії екстраполяції двох ділянок діаграми навантаження зразка (*A* і *B*) після завершення мартенситного перетворення внаслідок деформації: 1–6 – номери циклів.

Fig. 3. Loading-unloading cycles of the nitinol alloy specimen in the initial state before (a) and after (b) completing the martensitic transformation caused by deformation.

Extrapolation lines of two parts of the specimen loading diagram (*A* and *B*), after completed martensitic transformation caused by deformation: 1–6 – numbers of cycles.

Перша лінійна ділянка очевидно характеризує пружну деформацію вихідного аустеніту аж до початку його псевдопружного структурного перетворення у мартенсит (рис. 3a). Воно розпочиналося за напружень понад 505 МПа. Як зазначалось вище, у першому циклі навантаження після лінійної ділянки з'являлася нелінійна з характерним зниженням напружень. Припустили, що структурне перетворення вихідного аустеніту в мартенсит відбувалося спочатку за зростання напружень, а потім, за досягнення певного максимального значення, супроводжувалося релаксацією напружень і практично завершувалося за такого ж рівня напружень, що і розпочиналося. У другому циклі навантаження характер діаграми дослідженого сплаву був аналогічним, але спад напружень на них проявлявся не так чітко. А у третьому циклі на діаграмі спостерігаємо уже платоподібну ді-

лянку перетворення вихідного аустеніту у мартенсит вже за дещо вищих напружень.

На кривих розвантаження після перших прямолінійних ділянок спостерігали нелінійні ділянки, які, очевидно, зумовлені зворотним псевдопружним структурним перетворенням мартенситу в аустеніт. З огляду на те, що чітко виражену трансформацію спостерігаємо тільки у першому циклі, можна також припустити, що перетворення вихідного аустеніту у мартенсит відбувається впродовж двох стадій.

Під час першого циклу навантаження на ділянці зі зниженням напруження утворюється мартенсит зі структурою, яка трансформується в аустеніт вже під час розвантаження до ~ 370 МПа. Під час другого циклу зниження напружень менш виражене і, відповідно, таке перетворення мартенситу в аустеніт також не так чітко проявилось через, можливо, формування мартенситу з іншою структурою, трансформація якої в аустеніт ускладнена. Зі зростанням деформації у циклі навантаження перетворення мартенситу в аустеніт під час розвантаження ускладнюється і завершується за нижчих напружень.

Відзначили також зростання опору перетворенню аустеніту в мартенсит у третьому циклі навантаження. Експозиція зразка впродовж доби після перших трьох циклів навантаження не вплинула на механічну поведінку сплаву. У четвертому циклі за навантаження до напружень, вищих від початку перетворення аустеніт–мартенсит під час перших трьох циклів, крива розвантаження практично накладалася на криву навантаження (рис. 3b). З подальшим збільшенням максимального навантаження в 5 і 6 циклах опір перетворенню аустеніту в мартенсит продовжував зростати. За напружень ~ 850 МПа зразок зруйнувався.

Абсолютне видовження зразка становило $\Delta = 0,255$ mm і його оцінювали з кривої навантаження розтягом. Відносно звуження сплаву складно оцінити, оскільки після руйнування мартенсит–аустенітне перетворення із можливою зміною форми зразка вже відбулося і не зрозуміло, яким насправді був діаметр зразка у момент руйнування. Така низька пластичність сплаву є ознакою його високої крихкості. Практично вже зразу після зародження мікротріщини відбувалося її спонтанне (закритичне) поширення без формування видимих ознак зсуву у зоні долому (рис. 4).

Для оцінювання впливу водню на механічні характеристики сплаву використали два режими наводнення зразків: I – за густини струму $0,1$ mA/cm² впродовж 65 h, II – за густини струму $0,01$ mA/cm² впродовж 290 h.

Зразок, наводнений за режимом I, зруйнувався вже у першому циклі навантаження (практично відразу після завершення перетворення аустеніту в мартенсит) на переході до ділянки пружного деформування мартенситу за напружень ~ 550 МПа (рис. 5). Це вказує на дуже низький опір зародженню тріщини наводненого мартенситу, тобто на високу схильність сплаву до водневої крихкості. Про це свідчить також його дуже мала пластичність ($\Delta = 0,109$ mm).

За випроб зразка, наводненого за II режимом, аустенітно–мартенситне перетворення розпочалося за дещо нижчих напружень ~ 520 МПа. Зруйнувався наводнений зразок у 2 циклі навантаження можливо відразу після завершення транс-

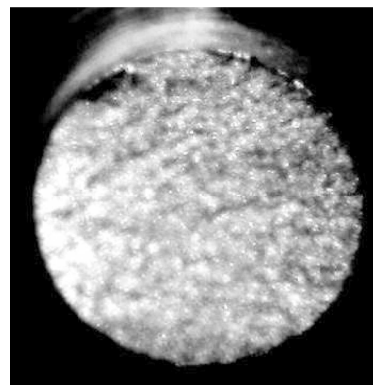


Рис. 4. Загальний вигляд зламу зразка зі сплаву нітінол у вихідному стані.

Fig. 4. A general view of the specimen fracture surface of the nitinol alloy in the initial state.

формації аустеніту в мартенсит за напруження ~ 520 МПа (оскільки за такого напруження це перетворення завершилося у ненаводненому сплаві). Для трьох варіантів зразків псевдопружні деформації на ділянках зниження напружень також практично збігаються (рис. 5). Пластичність зразка, наводненого за II режимом, виявилась ще меншою, ніж за I-го ($\Delta = 0,086$ mm). Отже, зразок, наводнений за II режимом, зруйнувався за нижчого рівня напружень і виявив при цьому нижчу пластичність.

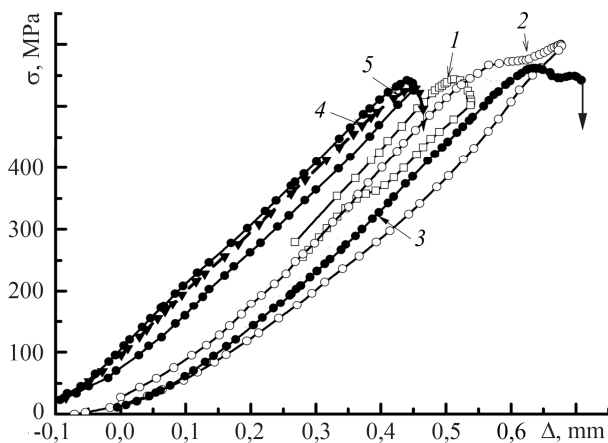


Рис. 5. Вплив наводнювання на криві циклічного навантаження розтягом зразків зі сплаву нітинол: 1, 2 – 1-ий і 2-ий цикли навантаження сплаву у вихідному стані (без наводнювання); 3 – 1-ий цикл навантаження сплаву після наводнювання за режимом I; 4, 5 – 1-ий і 2-ий цикли навантаження сплаву після наводнювання за режимом II.

Fig. 5. Hydrogenation effect on the curves of cyclic tensile loading of the nitinol alloy specimens: 1, 2 – the first and second cycles of the sample loading in the initial state (without hydrogenation); 3 – the first cycle of the sample loading after hydrogenation under regime I; 4, 5 – the first and second cycles of loading of the sample after hydrogenation under regime II.

Це дещо несподіваний результат, оскільки струм під час наводнювання за II режимом був на порядок нижчий, ніж за I-го режиму. Можна було б припустити, що обернена до традиційної залежність руйнівного напруження і пластичності від струму наводнювання зумовлена не стільки водневим окрихченням мартенситної фази, яка чутлива до вмісту абсорбованого водню, скільки формуванням на поверхні сплаву дуже крихкої гідридної фази під час електролітичного наводнювання зразка. Адже для титанових сплавів, які використовують для виготовлення водневих акумуляторів, характерно утворення гідридної фази відповідного стехіометричного складу за певної концентрації водню в них [20]. З огляду на те, що концентрацію водню у поверхневому шарі гідриду визначає стехіометричний склад утвореного гідриду, а не струм наводнювання, то інтенсивність дифузії і, відповідно, товщину гідридного шару, очевидно, визначатиме тривалість наводнювання. За II режиму наводнювання вона майже у 5 разів більша, що і зумовило отриманий ефект.

Крім того, слід врахувати, що виявлені в структурі сплаву включення відповідали за вмістом елементів практично чистому титану. Тому саме вони могли найінтенсивніше поглинати водень і, відповідно, слугувати осередками крихких гідридів титану. Враховуючи їх розміри (до $10 \mu\text{m}$) та доволі рівномірну густину розташування, можна припустити, що не тільки крихкість цих гідридів відповідальна за зниження опору наводненого сплаву крихкому руйнуванню. Ще одним чинником може бути вплив гідридів як відносно гострих концентраторів напружень у мартенситній матриці.

Отримані результати вказують на необхідність детальнішого дослідження впливу водню на механічну поведінку нітинолу з огляду на кінетичні обмеження його проникнення з корозивного середовища залежно від захисних властивостей

поверхневих плівок, складу робочих і технологічних середовищ, вмісту водню і, відповідно, товщини гідридної фази на поверхні включень титану в аустенітній матриці дослідженого сплаву. Також важливо вивчити кінетику наводнювання сплаву під час псевдопружного перетворення, оскільки відомо, що за таких трансформацій кристалічної ґратки різко посилюється самодифузія і дифузія легувальних елементів втілення і заміщення [21].

ВИСНОВКИ

На кривих навантаження розтягом нікель-титанового сплаву у вихідному стані спостерігали три ділянки: лінійну ділянку пружного деформування вихідного аустеніту; нелінійну, пов'язану з псевдопружним структурним перетворенням вихідного аустеніту у мартенсит; лінійну ділянку пружного деформування мартенситу. Псевдопружне структурне перетворення вихідного аустеніту у мартенсит відбувається за зростання напружень, а за досягнення певного максимального їх рівня – супроводжується релаксацією напружень і завершується практично за такого ж рівня, що і розпочиналося. У вихідному стані зразки з нітинолу руйнуються крихко практично після завершення пружного деформування мартенситної структури без видимих ознак формування “губ витягування”. За наводнювання нітинолу псевдопружне структурне перетворення розпочинається за дещо нижчого напруження, ніж без наводнювання. При цьому зразки руйнуються після завершення цієї трансформації і за істотно нижчої пластичності порівняно із ненаводненим сплавом. Припустили, що за електролітичного наводнювання на поверхні сплаву нітинол виникають передумови для формування дуже крихкої гідридної фази. Причому її товщину визначає не використаний під час наводнювання струм, а тривалість процесу.

РЕЗЮМЕ. Установлена специфика влияния наводороживания Ni–Ti сплава с памятью формы на его склонность к деформации с использованием металлографических, электрохимических и механических исследований. На кривых растяжения образцов из сплава Ni–Ti в исходном состоянии выделили три участка. Первый из них – линейный, обусловленный упругой деформацией сплава с исходной структурой аустенита; второй участок, связанный с псевдоупругими структурными превращениями исходной структуры аустенита в мартенсит; а третий – линейный, полученный при упругой деформации мартенсита, образовавшегося во время деформирования аустенита. После наводороживания сплава Ni–Ti псевдоупругая трансформация структуры начинается с более низкого напряжения, чем без наводороживания. В этом случае образцы разрушаются в конце периода трансформации и при значительно меньшей пластичности по сравнению с ненаводороженным сплавом. Предположили, что при электролитическом наводороживании на поверхности сплава Ni–Ti возникают условия для образования очень хрупкой гидридной фазы, и ее толщина не зависит от тока, используемого при наводороживании, но определяется его продолжительностью.

SUMMARY. Metallographic, electrochemical and mechanical investigations were carried out to study the effect of hydrogenation on the tendency of the Ni–Ti alloy with shape memory to deformation. Three sections were revealed on the tension loading curves of the nickel–titanium alloy specimens in the initial state. The first of them is the linear section due to elastic deformation of the alloy with initial austenite structure; the second one is a nonlinear section associated with pseudo-elastic structural transformations of the original austenite structure to a martensite one; and the third one is the linear section obtained under elastic deformation of the martensite formed during austenite deformation process. After nitinol alloy hydrogenation the pseudo-elastic structural transformation begins at a somewhat lower stress than without hydrogenation. In this case the specimens are brittle damaged at the end of the transformation period and at a significantly lower plasticity, compared to the non-hydrogenated alloy. It was assumed that electrolytic hydrogenation of the nitinol alloy promoted the formation of a very brittle hydride phase on the surface of the Ti-type inclusions revealed in the alloy structure in the virgin state. Its thickness does not depend on the current used during hydrogenation, but is determined by its duration.

Публікація містить результати, отримані за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень у межах конкурсного проекту 0117U003885.

1. Патент 116582 Україна МПК F16F 7/12: Демпфуючий пристрій для транспортування довгомірних конструкцій / П. Ясній, В. Ясній. – Опубл. 25.05.2017; Бюл. № 10.
2. *Biological and chemical evaluation of tini alloys* / Y. Oshida, R. Sachdeva, Shuichi Miyazaki, S. Fukuyo // *Martensitic Transformations*. Trans Tech Publications. – 1991. – **56**. – P. 705–710.
3. *Lekston Z., Drugacz J., Morawiec H.* Application of superelastic NiTi wires for mandibular distraction // *Mater. Sci. Eng. A*. Elsevier. – 2004. – **378**, № 1–2. – P. 537–541.
4. *Rondelli G.* Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy // *Biomaterials*. – 1996. – **17**. – P. 2003–2008.
5. *Ma H., Wilkinson T., Cho C.* Feasibility study on a self-centering beam-to-column connection by using the superelastic behavior of SMAs // *Smart Mater. Struct.* – 2007. – **16**, № 5. – P. 1555–1563.
6. *SMA for dampers in civil engineering* / A. Isalgue, F. C. Lovey, P. Terriault, F. Martorell, R. M. Torra, V. Torra // *Mater. Trans.* – 2006. – **47**, № 3. – P. 682–690.
7. *Ma H. and Yam M. C. H.* Modelling of a self-centring damper and its application in structural control // *J. Constr. Steel Res.* Elsevier. – 2011. – **67**, № 4. – P. 656–666.
8. *The SMA: An effective damper in civil engineering that smoothes oscillations* / V. Torra, C. Auyuet, G. Carreras, L. Dieng, F. C. Lovey, P. Terriault // *Mater. Sci. Forum*. Trans Tech. Publ. – 2012. – **706–709**. – P. 2020–2025.
9. *Calculation of constructive parameters of SMA damper* / P. Yasniy, M. Kolisnyk, O. Kononchuk, V. Iasnii // *Sci. J. TNTU*. – 2017. – **88**, № 4. – P. 7–15.
10. *Kauffman G. and Mayo I.* The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications // *Chem. Educ.* – 1997. – **2**, № 2. – P. 1–21.
11. *Ясній В. П., Junga R.* Фазові перетворення та механічні властивості сплаву нітинол з пам'яттю форми // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2018. – **54**, № 3. – С. 107–111.
12. *Hartl D. J. and Lagoudas D. C.* Aerospace applications of shape memory alloys // *Proc. of the Institution of Mech. Eng.: J. Aerospace Eng.* – 2007. – **221**, Part G. – P. 535–582.
13. *Quintanilla A. L.* Thesis defence: Shape memory alloys. – Aula: Delft University of Technology Repository, 2016. – 184 p.
14. *Hydrogen effect on the austenite–martensite transformation of the cycled Ni–Ti alloy* / F. Gamaoun, I. Skhiri, T. Bouraoui, T. Ben Zineb // *J. Intelligent Materials Systems and Structures*. – 2014. – **25**, № 8. – P. 980–988.
15. *Kireeva I., Platonova Yu., and Chumlyakov Yu.* Effect of hydrogen on the two-way shape memory effect in TiNi single crystals // *Proc. Second Conf. “Shape Memory Alloys”, SMA 2016* / Eds. S. Belyaev, S. Prokoshkin, A. Razov, A. Volkov, N. Resnina (Saint Petersburg, Russia, 2016) // *Materials Today*. – 2017. – **4**, № 3, Part B. – P. 4773–4777.
16. *Sheriff J., Pelton A. R., and Pruitt R. A.* Hydrogen effects on Nitinol fatigue // *Proc. Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, SMST-2004* / Ed. Matthias Mertman. – Baden-Baden: ASM International, 2004. – P. 111–119.
17. *Degradation of tensile strength of Ni–Ti superelastic alloy due to hydrogen absorption in methanol solution containing hydrochloric acid* / K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Asaoka, J. Sakai, M. Nagumo // *Materials Sci. and Eng.: A*. – 2003. – **360**, № 1–2. – P. 153–159.
18. *Degradation in performance of orthodontic wires caused by hydrogen absorption during short-term immersion in 2.0% acidulated phosphate fluoride solution* / K. Kaneko, K. Yokoyama, K. Moriyama, K. Asaoka, J. Sakai // *The Angle Orthodontist*. – 2004. – **74**, № 4. – P. 487–495.
19. *Hydrogen embrittlement of Ni–Ti superelastic alloy in fluoride solution*. / K. Yokoyama, K. Kaneko, K. Moriyama, K. Asaoka, J. Sakai, M. Nagumo // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2003. – **65A**. – P. 182–187.
20. *Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды* / В. Н. Кудияров, А. М. Лидер, Н. С. Пушилина, Н. А. Тимченко // *Журн. техн. физики*. – 2014. – **84**, вып. 9. – С. 117–121.
21. *Похмурський В. І., Федоров В. В.* Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів: Еней, 1998. – 208 с.

Одержано 12.06.2018