

## ВЛИЯНИЕ ВЫЛЁЖИВАНИЯ НАВОДОРОЖЕННЫХ ОБРАЗЦОВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

<sup>1,2</sup>Батурин А.А., <sup>1</sup>Лотков А.И., <sup>1</sup>Гришков В.Н., <sup>1</sup>Родионов И.С.

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
г. Томск, Россия, E-mail: abat@ispms.tsc.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, Россия

### Введение

В настоящее время установлено, что введение атомов водорода в материалы на основе никелида титана (TiNi) приводит в свеженаводороженных образцах к деградации величины эффекта памяти формы (ЭПФ), а также увеличивает напряжение мартенситного сдвига, уменьшает величину неупругой деформации при проявлении эффекта сверхэластичности (СЭ) и значительно понижает пластичность («водородная хрупкость») [1-3].

Обычно водород вводится электролитическим способом (катодное наводороживание), при котором сразу после наводороживания весь водород сосредоточен в узком приповерхностном слое, который является значительно упрочнённым и обуславливает проявление водородной хрупкости. При дальнейшем вылёживании при комнатной температуре происходит диффузионное перераспределение водорода по объёму материала. Как показали исследования [4], сверхэластичные и механические свойства образцов двойных сплавов на основе TiNi могут при этом существенно изменяться.

Поскольку ЭПФ, СЭ и температурная область их проявления в сплавах на основе TiNi определяются термоупругими мартенситными превращениями (МП), протекающими в этих сплавах, важно знать влияние водорода на температуры и последовательность МП в них при вылёживании. В данной работе изучено влияние водорода на температуры и последовательность МП при электролитическом наводороживании двойного сплава Ti<sub>49,1</sub>Ni<sub>50,9</sub> с нанокристаллической структурой в зависимости от длительности вылёживаия при комнатной температуре.

### Материалы и методы.

Исследование выполнено на проволочных образцах диаметром 1,1 мм из сплава Ti<sub>49,1</sub>Ni<sub>50,9</sub> (ат.%), произведёнными ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ». Микроструктуру образцов исследовали методом электронной микроскопии (LEO EVO 50). Исходное состояние проволоки в состоянии поставки – нанокристаллическая структура со средним размером зёрен/субзёрен 86 нм [5]. Наводороживание образцов проводили электрохимическим методом в растворе (0,9% NaCl) при плотности тока 20 А/м<sup>2</sup>, время насыщения составляло 3 часа.

Измерение концентрации водорода было выполнено на газоанализаторе RHEN 602 фирмы LECO. Исходное содержание водорода сразу после наводороживания составляло 400-430 ppm. Исследование влияния времени вылёживаия на последовательность и температуры МП проводили из анализа температурных зависимостей электросопротивления  $\rho(T)$ , полученных четырёхточечным потенциальным методом в интервале температур (83–333)К и дифференциальной сканирующей калориметрией (Mettler Toledo 822) в интервале температур (173–373)К. Скорость нагрева и охлаждения составляла 10<sup>0</sup>С/мин.

### Результаты и обсуждение

На рисунке 1а представлена температурная зависимость электросопротивления и результаты исследований методом ДСК для исходного образца с нанокристаллической структурой. Такой вид характерен для последовательности МП B2↔R↔B19' в двойных сплавах TiNi с избытком никеля, не превышающим 1 ат.% относительно эквиатомного состава. Характеристические температуры МП показаны

стрелками ( $M_n$  и  $M_k$  – температуры начала и конца прямого МП  $R \rightarrow B19'$ ,  $A_n$  и  $A_k$  – температуры начала и конца обратного МП,  $T_R$  – температура МП  $B2 \rightarrow R$ ).



Рисунок 1 – Температурная зависимость электросопротивления и калориметрические кривые (ДСК) образцов с ультрамелкозернистой структурой сплава  $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$

Температуры МП составляют:  $T_R=264K$ ,  $M_n=212 K$ ,  $M_k=182 K$ ,  $A_n= 236K$ ,  $A_k=252 K$ . По данным ДСК  $T_R=274,2 K$ ,  $M_n=207,3 K$ ,  $M_k=181,23 K$ ,  $A_n= 252, 5 K$ ,  $A_k=262,4 K$ . Данные двух методов показывают одинаковую последовательность МП, а характеристические температуры совпадают с точностью  $\pm 5^0$ . Теплоты превращений при прямом МП  $B2 \rightarrow R$  составляют  $\Delta H=4,81$  Дж, при МП  $R \rightarrow B19'$   $\Delta H=16,39$  Дж, а при обратном МП  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$   $\Delta H=19,09$  Дж. Большая величина  $\Delta H$  при обратном МП, по-видимому, связана с тем, что примерно в этом же интервале температур происходит МП  $R \rightarrow B2$ .

После наводороживания и последующей выдержки образцов в течение полугода произошли кардинальные изменения в характере  $\rho(T)$  – характерные особенности, связанные с МП на кривой  $\rho(T)$  вылежанного образца не наблюдаются вплоть до минимальной температуры измерения (83K), рисунок 2а.

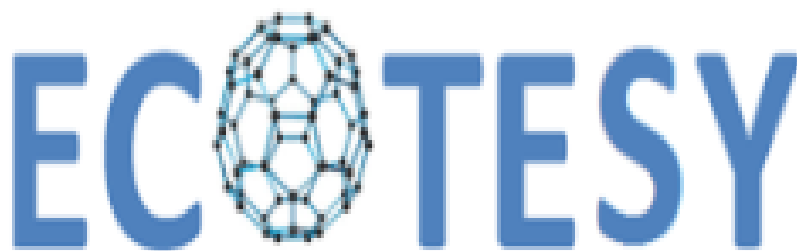


Рисунок 2 – Температурная зависимость электросопротивления и калориметрические кривые (ДСК) образцов с нанокристаллической структурой сплава  $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$  после наводороживания и вылёживания в течение 6 месяцев

При охлаждении наблюдается только зависимость с отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления, характерная для области предпереходных явлений. При нагреве  $\rho(T)$  изменяется почти по тому же пути, что и при охлаждении, но с небольшим гистерезисом. Измерения ДСК, рисунок 2б, показали, что действительно, пики тепловыделения и теплопоглощения, связанные с МП  $R \leftrightarrow B19'$  не наблюдаются вплоть до 173K, то есть  $M_n$  по крайней мере стала ниже 173K, а по  $\rho(T)$  ниже 83K. Однако пики, связанные с МП  $B2 \leftrightarrow R$  после длительного вылёживания наводороженных образцов сохранились практически при тех же температурах, однако  $\Delta H$  понизилась и стала  $\Delta H=3,21$  Дж. Изменение контрольного ненаводороженного образца показали, что в нём за полгода не произошло никаких изменений.

Наблюдаемые изменения, по нашему мнению, связаны с влиянием водорода на МП при его диффузионном перераспределении в объёме образцов в процессе длительного вылёживания, так как общая концентрация водорода в образце почти не изменилась. Как показывают расчёты из первых принципов (*ab initio*) введение атомов водорода в кристаллическую решётку TiNi изменяет термодинамическую стабильность фаз B2 и B19' [6]. Причём введение водорода в B2 решётку TiNi уменьшает её полную

энергию с увеличением концентрации водорода значительно более сильно, чем введение водорода в В19` решетку. Полные энергии двух фаз становятся близкими при концентрации более 2-3 ат % водорода (что близко к концентрации водорода в нашей работе). Это должно приводить к уменьшению температур МП В2→В19` вплоть до полного подавления МП, что и наблюдается в нашем случае. Подавление МП В2→В19` при возрастании концентрации водорода наблюдали в [7], однако в нашей работе впервые показано, что это может происходить при вылёживании наводороженных образцов никелида титана.

*Авторы выражают признательность проф. Н.Н. Ресниной (СПБУ) за помощь в проведении калориметрических измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №15-08-99489).*

**Список литературы:**

1. Adachi, Y. Effect of Hydrogen on the Shape Memory Effect and Transformation Behavior of Ti-Ni Alloy / Y. Adachi, N. Wade, Y. Hosoi // J. Japan Inst. Metals. - 1990. - V.54.- N.5. - P. 525-531.
2. Asaoka, K. Hydrogen embrittlement of nickel-titanium alloy in biological environment / K. Asaoka, K. Yokoyama, M. Nagumo // Metal. Mater. Trans. A. – 2002. - V.33. - N.3. - P.495-501.
3. Lotkov, Aleksandr Effect of hydrogen on superelasticity of the titanium nickelide-based alloy / Aleksandr Lotkov, Anatolii Baturin, Victor Grishkov, Ivan Rodionov, Victor Kudiyarov, Andrei Lider // AIP Conference Proceedings. – 2015. - V. 1683. - 020124.
4. Yokoyama, K. J Hydrogen embrittlement of Ni–Ti superelastic alloy aged at room temperature after hydrogen charging / K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Takashima, K. Asaoka J. Sakai // Mater.Sci.Eng. A.- 2007. -V.466. - P. 106–113.
5. Baturin, A. Hydrogen- induced failure of TiNi based alloy with coarse-grained and ultrafine- grained structure / A. Baturin, A. Lotkov, V. Grishkov, I. Rodionov, K. Krukovskiy // Structural Integrity Procedia. - 2016. - V.2. - P. 1481-1488.
6. Holec, D. Ab initio study of point defects in NiTi-based alloys / D. Holec, M. Friak, A. Dlouhy, J. Neugebauer // Phys. Rev. B. - 2014. - V.89. – 014110.
7. Kubenová, M. Impact of hydrogen-assisted heat treatments on microstructure and transformation path in a Ni-rich NiTi shape memory alloy / M. Kubenová, J. Zálesák, J. Cermák, A. Dlouhy // J. Alloys Comp. - 2013. - V.577S. - P. S287–S290.