

05.4

## Влияние водорода на эффект памяти формы и сверхэластичность в однофазных монокристаллах никелида титана

© И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, Ю.Н. Платонова

Сибирский физико-технический институт Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск  
E-mail: kireeva@spti.tsu.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2014 г.

На монокристаллах сплава Ti–50.7%Ni (at.%), ориентированных вдоль  $[\bar{1}11]$  направления, при деформации растяжением в однофазном состоянии исследовано влияние водорода на температурную зависимость осевых напряжений  $\sigma_{cr}(T)$ , эффект памяти формы и сверхэластичность. Показано, что уровень напряжений  $\sigma_{cr}(M_s)$ ,  $\sigma_{cr}(B2)$  определяется состоянием водорода (в твердом растворе или в частицах гидрида титана) в исходной B2-фазе. Сверхэластичность до 2.0–2.5% имеет место, когда водород находится в твердом растворе.

Сплавы на основе TiNi используются в технике и медицине благодаря их уникальным функциональным свойствам — эффекту памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) [1,2]. Известно [2], что составляющие элементы сплава TiNi титан и никель являются гидридообразующими металлами. Исследования влияния водорода на мартенситные превращения (МП) в поликристаллах TiNi показали [2–5], что водород изменяет температуру начала прямого МП  $M_s$  при охлаждении, приводит к снижению стабильности кристаллической решетки B2-фазы, к уменьшению пластичности при больших концентрациях водорода, а также способствует образованию ориентированного мартенсита при наводороживании [3,4]. Целью данной работы является исследование влияния водорода на температурную зависимость осевых напряжений  $\sigma_{cr}(T)$  в температурном интервале  $T = 173–473$  К, ЭПФ и СЭ в монокристаллах  $[\bar{1}11]$  сплава Ti–50.7%Ni (at.%) при деформации растяжением в однофазном состоянии. Исследования на монокристаллах позволяют исключить неоднородность распределения водорода между

границами зерен и телом зерна. Ориентация  $[\bar{1}11]$  для изучения ЭПФ и СЭ при насыщении водородом выбрана из-за максимального значения величины деформации решетки  $\varepsilon_0 = 9.8\%$  при растяжении для В2–В19'-МП [6].

Монокристаллы сплава Ti–50.7% Ni (at.%) выращивали в атмосфере гелия методом Бриджмена. После роста монокристаллы гомогенизировали при  $T = 1173$  К 12 h в среде инертного газа с последующей закалкой в воду. Ориентацию кристаллов и фазовый анализ образцов определяли на дифрактометре „Дрон-3“ с использованием  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения. Образцы вырезали в форме двойных лопаток с размером рабочей части  $12 \times 2.5 \times 1$  mm. Насыщение водородом проводили электрохимическим способом в 4%-м растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $T = 295$  К и плотности тока  $j = 1400$  А/м<sup>2</sup> в течение времени 2–4 h с использованием анода, изготовленного из аустенитной нержавеющей стали. Механические испытания на растяжение проводили на испытательной машине Instron-5969 при скорости деформации  $4 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> в интервале температур от 173 до 473 К. Температуры МП определяли по перегибам на кривой зависимости электрического сопротивления от температуры  $\rho(T)$ .

В однофазных монокристаллах Ti–50.7% Ni (at.%) реализуется одностадийное В2–В19'-МП соответственно, с температурами начала и конца прямого при охлаждении и обратного при нагреве МП:  $M_s = 175$  К,  $M_f = 133$  К,  $A_s = 192$  К,  $A_f = 233$  К. На рис. 1 представлена температурная зависимость осевых напряжений  $\sigma_{cr}(T)$  при деформации растяжением в кристаллах без водорода и при насыщении водородом. Видно, что в обоих случаях на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  обнаружены три стадии, которые обычно наблюдаются в сплавах, испытывающих МП под нагрузкой [1]. Для кристаллов без водорода сопоставление температур начала и конца прямого и обратного МП  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ , определенных по кривой  $\rho(T)$ , со стадийностью кривых  $\sigma_{cr}(T)$  показывает, что первая стадия при  $173$  К  $< T < M_s$  характеризуется нормальной температурной зависимостью  $\sigma_{cr}(T)$ , которая связана с термически-активируемым движением межвариантных и двойниковых границ В19'-мартенсита [1]. Минимальные напряжения  $\sigma_{cr}$  на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  наблюдаются при  $T = M_s$ , которая совпадает с  $M_s$ , определенной по кривой  $\rho(T)$ . Максимальные  $\sigma_{cr}$  на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  соответствуют температуре  $M_d$ , при которой напряжения для начала МП под нагрузкой равны напряжениям пластического течения высокотемпературной В2-фазы. На второй стадии при  $M_s < T < M_d$

Механические и функциональные характеристики В2–В19'-МП в монокристаллах [111] сплава Ti–50.7% Ni (at. %) при воздействии водородом

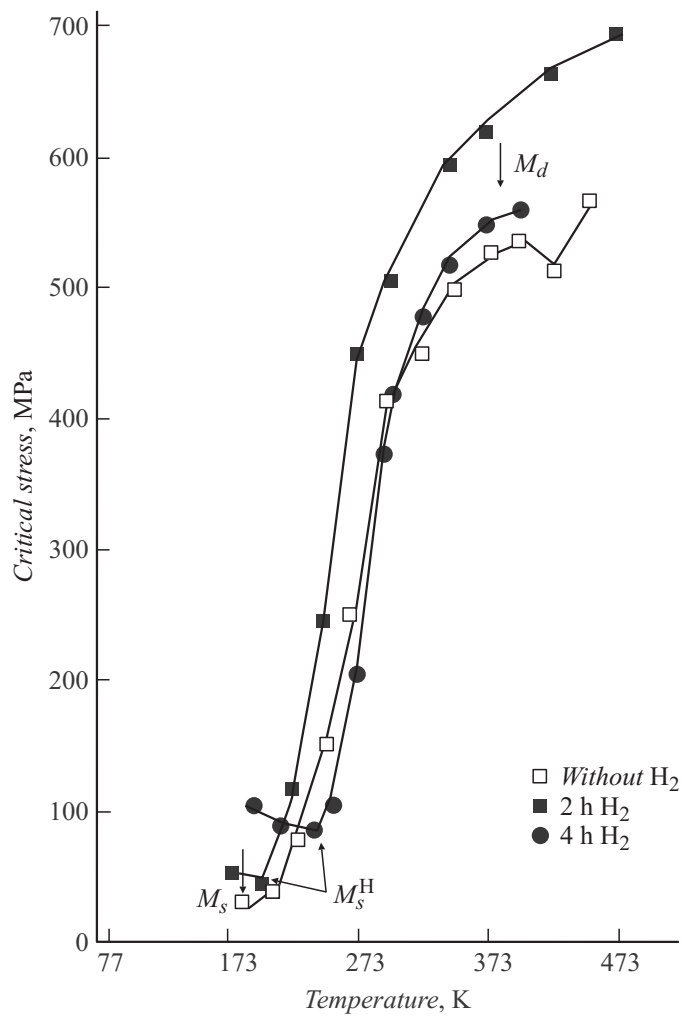
Механические и функциональные характеристики В2–В19'-МП	Без H <sub>2</sub>	2 h H <sub>2</sub>	4 h H <sub>2</sub>
$M_s$ , К при $\sigma = 0$ МПа	175	200	223
Температуры МП при $\sigma = 75$ МПа:			
$M_s^\sigma$ , К	214	207	231
$M_f^\sigma$ , К	178	117	145
$A_s^\sigma$ , К	235	216	243
$A_f^\sigma$ , К	272	268	275
$\Delta_1/\Delta_2$ под $\sigma$ , К	36/37	90/52	86/32
$\Gamma_1/\Gamma_2$ , К	58/57	61/99	44/98
$\sigma_{cr}(M_s)/\sigma_{cr}(400)$ , МПа	25/530	40/650	80/560
$\alpha = d\sigma_{cr}/dT$ , МПа/К	4.26	4.6	4.6

обнаружена аномальная температурная зависимость  $\sigma_{cr}(T)$ , которая обусловлена зарождением кристаллов В19'-мартенсита под нагрузкой [1]. Зависимость  $\sigma_{cr}(T)$  на этой стадии описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{d\sigma_{cr}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0}. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta H$  — изменение энтальпии при В2–В19'-МП;  $\varepsilon_0$  — деформация решетки при В2–В19'-МП, которая зависит от ориентации кристалла;  $T_0$  — температура химического равновесия В2- и В19'-фаз. При  $T > M_d$  на кривой  $\sigma_{cr}(T)$  наблюдается третья стадия, связанная с пластической деформацией высокотемпературной В2-фазы.

Анализ данных, представленных на рис. 1 и в таблице, позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, водород повышает температуру  $M_s$  относительно кристаллов без водорода: при насыщении водородом в течение 2 h  $\Delta M_s = M_s^H - M_s(0) = 25$  К ( $M_s^{(H)}$ ,  $M_s(0)$ ) соответственно, температура  $M_s$  в кристаллах с водородом и без водорода), а в течение

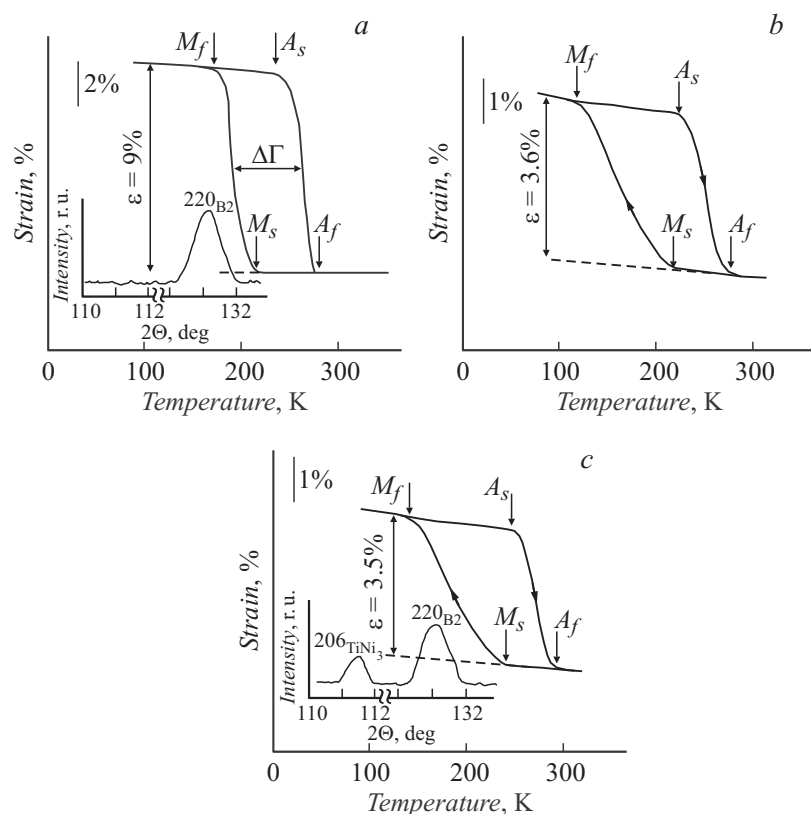


**Рис. 1.** Температурная зависимость осевых напряжений  $\sigma_{cr}$  в однофазных монокристаллах  $[111]$  сплава Ti–50.7% Ni (at. %) при деформации растяжением.

4 h  $\Delta M_s = 48$  К, что согласуется с данными на поликристаллах TiNi близкого состава [3]. Во-вторых, водород приводит к росту напряжений при  $T = M_s$   $\Delta\sigma_{cr}(M_s) = \sigma_{cr}(M_s) - \sigma_{cr}^H(M_s)$  и высокотемпературной В2-фазы  $\Delta\sigma_{cr}^{B2}(400\text{ К}) = \sigma_{cr}^{B2(H)}(400\text{ К})$  по сравнению с кристаллами без водорода. В-третьих, водород приводит к росту величины  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$ .

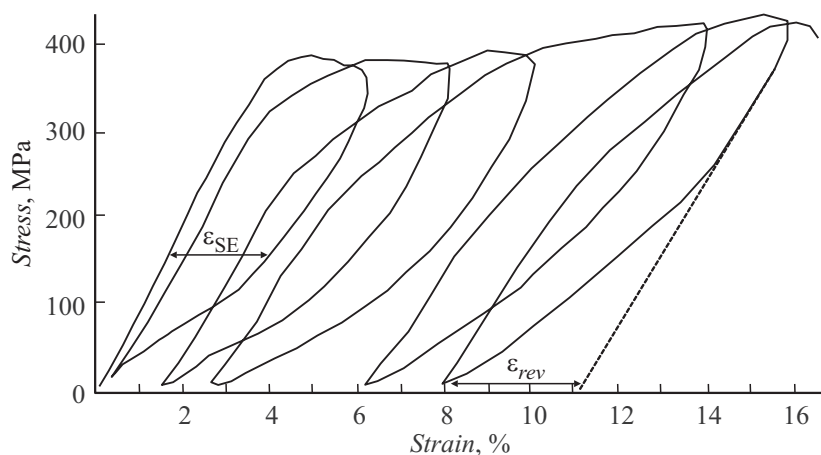
На рис. 2 представлены результаты по исследованию ЭПФ при охлаждении/нагреве под растягивающей нагрузкой 75 МПа в интервале температур испытания от 77 до 400 К, а на рис. 3  $\sigma$ - $\varepsilon$ -кривая при деформации растяжением после насыщения водородом в течение 2 h. Из рис. 2 видно, что при  $\sigma = 75$  МПа в кристаллах без водорода и с водородом реализуется одностадийное В2-В19'-МП, которое при нагреве полностью обратимо, и наблюдается ЭПФ. Величина ЭПФ  $\varepsilon_{SME}$  в кристаллах без водорода равна 9% и оказывается близкой к теоретически рассчитанной величине деформации решетки  $\varepsilon_0 = 9,8\%$  в  $[\bar{1}11]$  ориентации при растяжении для В2-В19'-МП [6]. При насыщении водородом  $\varepsilon_{SME}$  при  $\sigma = 75$  МПа оказывается в 2.5 раза меньше, чем в исходных кристаллах. Этим напряжений оказывается недостаточно для разрушения самоаккомодирующей структуры В19'-мартенсита в наводороженных кристаллах. Следовательно, водород повышает сопротивление движению межвариантных и двойниковых границ в мартенсите по сравнению с состоянием без водорода, что согласуется с ростом  $\sigma_{cr}(M_s)$ , и для достижения теоретически рассчитанных значений деформации решетки  $\varepsilon_0$  в кристаллах с водородом необходимо увеличить внешние напряжения. В монокристаллах  $[\bar{1}11]$  без водорода СЭ в температурном интервале от  $A_f$  до  $M_d$  не наблюдается. При заданной деформации в первом цикле  $\varepsilon_{exp} = 2.5\%$  при  $T = 274$  К обратимая деформация  $\varepsilon_{rev} = 1\%$  и совершенной петли СЭ нет;  $\varepsilon_{rev}$  возрастает до 2.5% при  $\varepsilon_{exp} = 35\%$ . Кристалл при  $\varepsilon_{exp} > 35\%$  не разрушается. При насыщении водородом в течение 2 h СЭ, равная 2.5%, имеет место в температурном интервале от 262 до 274 К, и  $\varepsilon_{rev}$  становится равной 3% с увеличением  $\varepsilon_{exp}$  до 12.5% (рис. 3). При  $\varepsilon_{exp} > 12.5\%$  наводороженные кристаллы разрушаются. После насыщения водородом в течение 4 h  $\varepsilon_{rev} = 1\%$  и при  $\varepsilon_{exp} > 4\%$  образцы разрушаются.

В кристаллах без водорода, как видно из рис 2, а, величины переохлаждения  $\Delta_1 = M_1 - M_s$  и перегрева  $\Delta_2 = A_f - A_s$ , а также величины термического гистерезиса  $\Gamma_1 = A_f - M_s$  и  $\Gamma_2 = M_f - A_s$  оказываются равными друг другу (см. таблицу) и, таким образом, петля терми-



**Рис. 2.** Величина эффекта памяти формы под постоянными растягивающими напряжениями  $\sigma = 75$  МПа и фазовый состав (вставка) монокристаллов  $[\bar{1}11]$  сплава Ti–50.7% Ni (at.%) при деформации растяжением: *a* — без водорода; *b* — после насыщения водородом при  $T = 295$  К и плотности тока  $j = 1400$  А/м<sup>2</sup> в течение 2 h; *c* — в течение 4 h.

ческого гистерезиса имеет симметричный вид. Насыщение водородом приводит к увеличению  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  и  $\Gamma_2$  по сравнению с состоянием без водорода (см. таблицу). В результате после насыщения водородом петля термического гистерезиса имеет несимметричный вид:  $\Gamma_1 < \Gamma_2$ . Ранее несимметричный вид петли гистерезиса наблюдали в монокристал-



**Рис. 3.** Кривая „напряжение–деформация“ при растяжении монокристаллов  $[\bar{1}11]$  сплава Ti–50.7% Ni (at. %) после насыщения водородом при  $T = 295$  K и плотности тока  $j = 1400$  A/m<sup>2</sup> в течение 2 h; температура испытания 262 K.

лах сплава Ti–51 at.% Ni при B2–R–B19'–МП при выделении частиц  $Ti_3Ni_4$  [7]. Как видно из рис. 2 и таблицы, в исходных кристаллах обратное МП начинается при  $A_s > M_s$ , а при насыщении водородом 4 h температуры  $A_s$  и  $M_s$  становятся близкими друг к другу за счет сильного влияния водорода на  $M_s$  и слабого на  $A_s$  [8].

Рентгеновский фазовый анализ показал, что в состоянии без водорода при комнатной температуре на рентгенограммах обнаруживаются пики от B2-фазы, в то время как в наводороженных в течение 4 h образцах наблюдаются пики от B2-фазы и частиц  $TiNi_3$  (рис. 2, вставка). При исследовании тонких фольг кристаллов после насыщения водородом в течение 4 h обнаружена фаза гидрида титана TiH. Следовательно, водород вследствие своей высокой диффузионной подвижности может способствовать образованию стабильной фазы  $TiNi_3$  при комнатной температуре, которая, как правило, в неэквивалентных сплавах TiNi появляется в результате длительных отжигов при температуре порядка 850 K [1]. Это согласуется с ранее полученными данными на моно- и поликристаллах сплава TiNi, насыщенных водородом [5,8]. Образование частиц  $TiNi_3$  и TiH при насыщении водородом приводит к уменьшению

концентрации Ni в матрице и появлению внутренних напряжений за счет различия в атомных параметрах частиц и матрицы, что, согласно [9,10] является причиной повышения температуры  $M_s$  и резкого снижения пластичности. Взаимодействие В19'-мартенсита с частицами  $TiNi_3$  и TiH увеличивает  $\sigma_{cr}(M_s)$ ,  $\Gamma_2$  при обратном В19'–В2-МП и не создает условия для СЭ [1]. В кристаллах при насыщении водородом в течение 2 h электронно-микроскопически и рентгенографически фазы TiH и  $TiNi_3$  не обнаружены. Следовательно, водород при насыщении в течение 2 h находится в твердом растворе. Это подтверждается значительным ростом напряжений В2-фазы, небольшим ростом  $\sigma_{cr}(M_s)$ , появлением СЭ и высокой пластичностью в мартенсите по сравнению с наводороживанием в течение 4 h.

Итак, на монокристаллах  $[\bar{1}11]$  сплава Ti–50.7% Ni (at. %) установлено, что насыщение водородом электрохимическим способом повышает температуру  $M_s$ ,  $\sigma_{cr}(M_s)$ , уменьшает пластичность и приводит к появлению СЭ, и это определяется влиянием водорода на фазовые изменения сплава TiNi при наводороживании (образование частиц  $TiNi_3$  и TiH).

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 16.1346.2014/К.

## Список литературы

- [1] *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape memory materials. Cambridge University Press, 1998. 284 p.
- [2] *Спивак Л.В.* // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 897–922.
- [3] *Степанов И.А., Фломенблит Ю.М., Займовский В.А.* // ФММ. 1983. Т. 55. В. 3. С. 612–614.
- [4] *Шоршоров М.Х., Степанов И.А., Фломенблит Ю.М., Травкин В.В.* // ФММ. 1985. Т. 60. В. 2. С. 326–333.
- [5] *Pelton B.L., Slater T., Pelton A.R.* // SMST-97. 1997. P. 395–400.
- [6] *Sehitoglu H., Hamilton R., Canadic D., Zhang X.Y., Karaman I., Chumlyakov Yu., Maier H.J.* // Metall. and Mat. Trans. A. 2003. V. 34. N 5. P. 6–13.
- [7] *Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Овсянников А.В., Сехитоглу Х., Караман И., Майер Г.* // ФММ. 2008. Т. 106. № 6. С. 597–603.



- [8] Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Кириллов В.А., Тимофеева Е.Е., Крестина И.В., Данильсон Ю.Н., Karaman I., Maier H., Cesari E. // Известие вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 8. С. 96–108.
- [9] Hornbogen E., Mertinger V., Wurzel D. // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 171–178.
- [10] Hornbogen E. // Acta metal. 1985. V. 33. N 4. P. 595–601.