

УДК 620.193.81:620.197.6

**ВПЛИВ НАВОДНЮВАННЯ НА ХАРАКТЕР РУЙНУВАННЯ
СПЛАВУ НІТИНОЛ ЗА РОЗТЯГУ***В. П. ЯСНІЙ¹, О. З. СТУДЕНТ², Г. М. НИКИФОРЧИН²*¹ Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя;² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлені макро- та мікрофрактографічні особливості руйнування за розтягу циліндричних зразків із нітинолу (сплав Ni–Ti) за кімнатної температури та при 0°C, спричинені їх попереднім електролітичним наводнюванням. Виявлене окрихчення металу воднем пов'язали з полегшенням мартенситного перетворення, чіткішого за нижчої температури випроб. Цим пояснено феномен переорієнтації макрозламу зразків з відривного на зсувний під дією окрихчувального чинника. На мікрорівні крихкі відколи вздовж меж кристалів мартенситу вважали особливістю руйнування нітинолу внаслідок наводнювання. За жорсткіших умов наводнювання зростає ширина зони відколів у приповерхневих шарах зразків через глибше проникнення водню в метал, сприятливе для структурно-фазових перетворень.

Ключові слова: сплав з ефектом пам'яті форми, мартенситне перетворення, фрактографія, вплив водню, пластична деформація.

Нітинолу (Ni–Ti сплав) як матеріалу з ефектом пам'яті форми притаманні особливі механічні властивості, спричинені структурно-фазовими перетвореннями [1, 2]. За певних умов цей сплав стає схильним до крихкого руйнування, тому важливо враховувати вплив такого окрихчувального чинника, як наводнювання на його механічну поведінку. Останнім часом таким дослідженням приділяють значну увагу [3–6]. За результатами металографічних, електрохімічних та механічних досліджень встановлено специфіку впливу наводнювання на схильність цього сплаву до деформування [7]. Зокрема, зроблено припущення, що на його поверхні можуть створюватися передумови для формування крихкої гідридної фази. Це дослідження спрямоване на вивчення фрактографічних ознак руйнування, викликаних наводнюванням матеріалу.

Методика випробувань. Досліджували сплав нітинол Ni_{55,8}Ti_{44,2} у вигляді прутка діаметром 8 mm. Циліндричні зразки з діаметром робочої частини 5 mm та довжиною 12,5 mm навантажували одновісним розтягом зі записом діаграм напруження–деформація. Випробовували за кімнатної температури T (~20°C) та 0°C, якої досягали, розташовуючи зразки у камері з талою дистильованою водою з кусочками льоду [8]. Характеристики міцності сплаву ($\sigma_{0,2} = 447$ і 523 МПа, $\sigma_B = 869$ і 780 МПа) отримали за температур 0 і 20°C відповідно [2, 8]. Зазначимо, що за вищої температури (20°C) аустеніт ближчий до стабільного стану і мартенситне перетворення під дією напружень менш інтенсивне. За випроб при температурі 0°C, яка дещо ближча до температури завершення аустенітного перетворення (~–40°C), аустенітна фаза під напруженнями трансформується в мартенсит [8]. Тому такі умови вважали жорсткішими за можливість формувати мартенсит порівняно з випробами за кімнатної температури.

Фрактографічні особливості зламів зразків досліджували на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP. Порівнювали особливості руйнування ненаводнених зразків та заздалегідь електролітично наводнених за кімнатної температури у водному розчині плавикової кислоти (рН 3,5) за різних інтенсивності (густина струму) та тривалості процесу. Для зразків, випробуваних при 20°C, використали порівняно м'який режим (I) (густина струму 10^{-3} mA/cm² і тривалість 290 h), а при 0°C – жорсткіший (II) (густина струму 10^{-1} mA/cm² і тривалість 550 h).

Результати фрактографічних досліджень. На макрорівні саме наводнювання (незалежно від використаного режиму) не спричиняло пошкодження робочої поверхні зразків. Однак під час їх навантаження до руйнування виявили низку особливостей. Зокрема, за жорсткіших умов випроб (наводнювання за режимом II з розтягом при $T = 0^\circ\text{C}$) поверхневий шар робочої частини зразка вибірково відлущувався, причому з наближенням до галтельних переходів і інтенсивність, і площа відлущених ділянок зменшувалися. Це вказує на дуже високу інтенсивність процесу. Внаслідок цього тут могли виникати високі внутрішні напруження та, як результат, мікропошкодження, які під час подальшого деформування зразка сприяли такому відлущенню. Цей ефект, вочевидь, зумовлений відомим для конструкційних сталей явищем – воднем спричиненим розтріскуванням (HIC – hydrogen induced cracking [9]). На галтельному переході, де напруження менші, ефект відлущування слабший. Водночас за менш жорстких умов випроб (наводнювання за режимом I з розтягом при $T = 20^\circ\text{C}$) цих ознак не спостерігали.

На бічних поверхнях навіть ненаводнених зразків після руйнування фіксували вторинні тріщини, паралельні поверхні зламу. Їх кількість зростала зі зниженням температури випроб (рис. 1a), що свідчило про крихкіше руйнування матеріалу, яке могло б бути спричинене як сприятливішими умовами для перетворення аустеніту в мартенсит, так і низькотемпературною крихкістю через зниження температури на $\sim 20^\circ\text{C}$. А за комбінації пониженої температури випроб та наводнювання (режим II) під відлущеним шаром металу виявили рельєф, який морфологічно відповідав структурі мартенситу з практично паралельними рядами із гребенів відриву в межах окремих зерен, які чітко візуалізували за високої роздільної здатності (рис. 1b). Деформування відбувалося у вузьких, практично паралельних до зламів зразків, прошарках, в межах яких орієнтація окремих кристалів мартенситу від зерна до зерна змінювалася несуттєво (рис. 1c).

Інша фрактографічна специфіка руйнування нітинолу – тенденція до переорієнтації поверхні макрозламу зразків за дії окрихчувальних чинників з перпендикулярної до їх осі (до напрямку дії напружень розтягу), яка характерна для їх руйнування за кімнатної температури і без попереднього наводнювання. Зокрема, за зниження температури T (рис. 1d) чи наводнювання (рис. 1e–f) злам розвивався по гвинтовій поверхні (рис. 1d–f). Цей ефект чіткіший за жорсткішого режиму випроб: поєднання нижчої температури та наводнювання. При цьому злам ставав косим в усьому перерізі зразка (рис. 1f). Цей нетрадиційний феномен виявили в дослідженому матеріалі з пам'яттю форми. Внаслідок впливу окрихчувальних чинників макрозлами зразків з будь-якого металу, як правило, орієнтовані нормально відносно напружень розтягу, тоді як з нітинолу – у напрямі дії максимальних дотичних напружень. Це пояснили мартенситним перетворенням у поверхневих шарах зразків під час деформування. Адже найінтенсивніша деформація зсувом відбувається у напрямі дії максимальних дотичних напружень і саме цим спричинена найбільша кількість ділянок з ознаками мартенситного перетворення.

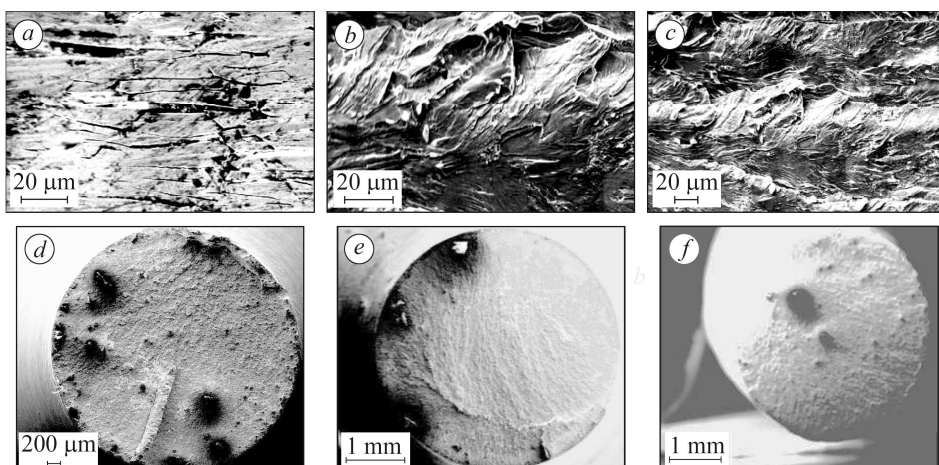


Рис. 1. Пошкодження на бічній поверхні (*a–c*) та макрорельєф зламів (*d–f*) зразків зі сплаву нітинол без (*a, d*) та після попереднього наводнювання (*b, c, e, f*), випробуваних розтягом при 0 (*a–d, f*) та 20°C (*e*).

Fig. 1. Damaging on the side surface (*a–c*) and macrorelief of nitinol alloy specimens fracture without (*a, d*) and after preliminary hydrogenation (*b, c, e, f*) tensile tested at 0 (*a–d, f*) and 20°C (*e*).

Описаний характер макрозламів підтвердив, що температурний діапазон фазового перетворення в нітинолі з аустеніту в мартенсит можна розширити до вищих температур під дією і деформування, і наводнювання, що узгоджується з припущенням про можливість цього під дією перелічених чинників [5]. За їх сумісної дії під час навантаження зразків рухомі дислокації можуть транспортувати водень вглиб металу [10, 11]. Тому передбачувано, що матеріал найінтенсивніше наводнюватиметься у напрямі максимальних зсувних деформацій, що сприятиме нетрадиційній переорієнтації макрозламу окрихченого металу з формуванням косоного зламу.

Оскільки механізм руйнування і ненаводнених, і наводнених зразків, випробуваних і за кімнатної температури, і при 0°C, ідентичний у центрі їх перерізів (шляхом зародження, росту і злиття мікропорожнин з формуванням в'язкого ямкового рельєфу), то під час мікрофрактографічного аналізу основну увагу звернули на механізм руйнування приповерхневих шарів, які першочергово інтенсивно наводнювалися. Тому і тріщини зароджувалися саме від бічної поверхні зразків. Зокрема, під час випроб за кімнатної температури у повітрі їх руйнування розпочиналося від поверхневого дефекту (рис. 2*a*), а на всіх інших ділянках по периметру зламу фіксували загалом мікрів'язке руйнування внаслідок зсуву, коли добре окреслені ямки відривного характеру перемежовувалися ямками зсуву. Зі зниженням температури випроб ненаводнених зразків механізм руйнування суттєво не змінився. Однак на зламах заздалегідь наводнених зразків за поміркованого режиму I виявили смужки завширшки до 25 μm з характерним рельєфом практично паралельних слідів (рис. 2*b*), які, вочевидь, відповідають гребням відриву вздовж меж мартенситних кристалів, зумовлених деформуванням наводненого металу. За шириною цих смуг можна оцінити глибину наводнювання зразків. Оскільки в ненаводнених зразках такої особливості руйнування їх підповерхневих шарів не виявили, то вважали, що саме наводнювання вплинуло на структурно-фазове перетворення нітинолу.

Ширина зон з фрактографічними ознаками, які пов'язали із перетворенням аустеніту в мартенсит, суттєво зросла на зразках, наводнених за режимом II та випробуваних при 0°C. Ширина структурно модифікованого шару змінювалася

по периметру зламу від 200 до 500 μm (рис. 2с), що пояснили інтенсивнішим і глибшим наводнюванням зразка.

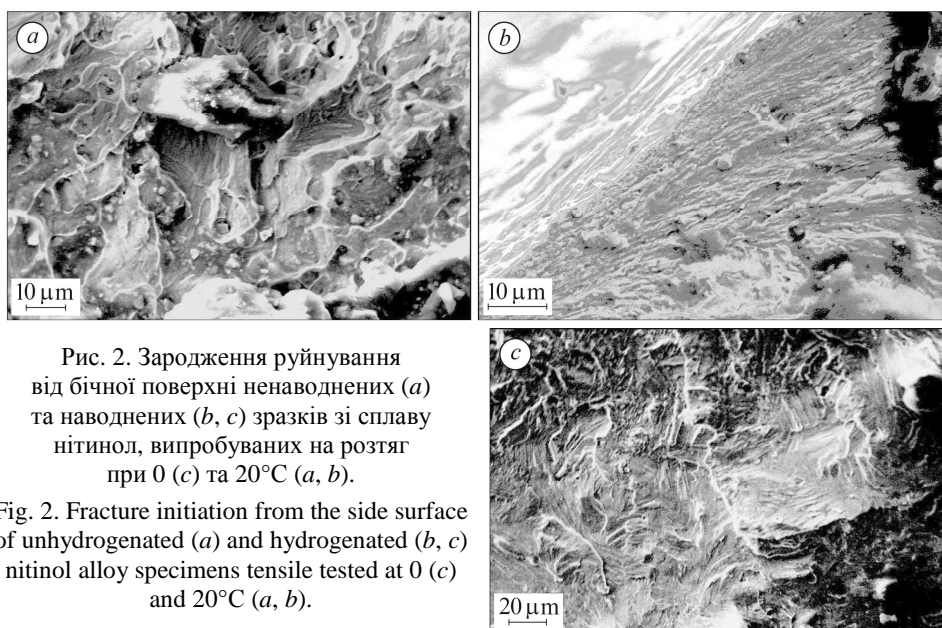


Рис. 2. Зародження руйнування від бічної поверхні ненаводнених (а) та наводнених (b, c) зразків зі сплаву нітинол, випробуваних на розтяг при 0 (c) та 20°C (a, b).

Fig. 2. Fracture initiation from the side surface of unhydrogenated (a) and hydrogenated (b, c) nitinol alloy specimens tensile tested at 0 (c) and 20°C (a, b).

Аналізом за вищої роздільної здатності встановили низку фрактографічних особливостей на мікрорівні. Руйнуванню в приповерхневих шарах зламів ненаводнених зразків за кімнатної температури властивий типовий в'язкий рельєф з параболічними ямками (dimples) внаслідок зсуву (рис. 3а). Водночас приповерхневі шари зразків з наводненого металу мають типовий крихкий рельєф з гладкими ділянками відколу вздовж меж мартенситних кристалів. Але зауважили певні відмінності в характері руйнування перетинок між відколами в суміжних кристалах мартенситу, які залежали від режиму наводнювання. За режиму I їх руйнування супроводжувалося пластичним деформуванням (рис. 3b), тоді як за режиму II сліди такого деформування відсутні і руйнувалися вони крихко (рис. 3c), що вважали наслідком інтенсивнішого наводнювання, а отже, сильнішого окрихчення металу. Особливістю руйнування наводненого нітинолу є також більший перепад по висоті між суміжними ділянками відколу за жорсткішого режиму наводнювання.

З ефектом наводнювання пов'язали також утворення дрібних пор завбільшки до 0,5 μm , які найчастіше розташовувалися вздовж меж кристалів мартенситу (див. рис. 3b). На їх дні включень не виявляли. Тому їх вважали місцями накопичення рекомбінованого до молекулярного стану водню, де зростає тиск газу. Напруження, спричинені цим тиском, можуть бути сумірними до створюваних зовнішнім навантаженням, через що руйнівні напруження можуть знижуватися. Адже механізм воднем спричиненого розтріскування проявляється сегрегацією атомів водню на внутрішніх структурних дефектах (межі мартенситних кристалів сприятливі для цього) з подальшим утворенням пор (можливо, через підвищений тиск водню) та декогезією вздовж цих меж. Як результат метал у локальних пластичних зонах, що формуються в околі цих пор, окрихчується воднем, і тому виникають передумови для поширення кризь ці області відкольних тріщин. Саме таку послідовність подій зафіксували на фрактограмах заздалегідь наводнених зразків із нітинолу, розтягнених активним навантаженням до руйнування (див. рис. 3b).

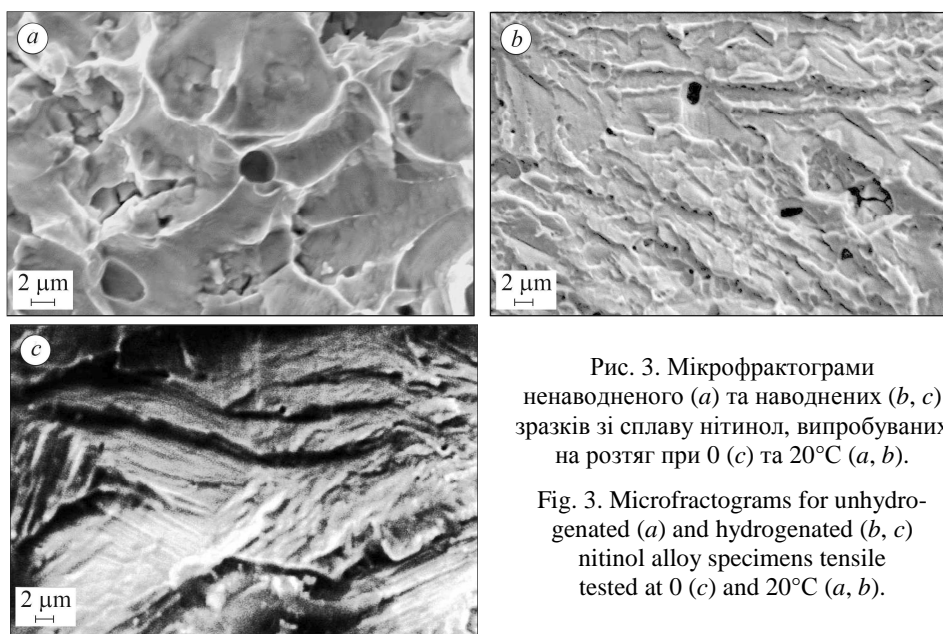


Рис. 3. Мікрофрактограми ненаводненого (а) та наводнених (b, c) зразків зі сплаву нітинол, випробуваних на розтяг при 0 (c) та 20°C (a, b).

Fig. 3. Microfractograms for unhydrogenated (a) and hydrogenated (b, c) nitinol alloy specimens tensile tested at 0 (c) and 20°C (a, b).

За жорсткого режиму наводнювання виявили крихкі елементи на зламах у зернах аустеніту, в межах яких відбувалося структурно-фазове перетворення. Воно проявилось різною орієнтацією кристалів мартенситу в кожному окремому зерні (рис. 3c). Такої тенденції не було за інших умов випроб, що вказує на особливу роль водню у крихкому руйнуванні нітинолу.

ВИСНОВКИ

За результатами фрактографічних досліджень виявили, що наводнювання зразків зі сплаву нітинол може інтенсифікувати мартенситне перетворення за їх навантаження розтягом навіть за кімнатної температури (яка є поза межами встановленого для цього матеріалу температурного діапазону структурно-фазового перетворення аустеніту в мартенсит). При цьому в поверхневих шарах зразків формується мартенситна фаза, відповідальна за їх окрихчення і формування мікрорідкольного руйнування вздовж меж кристалів мартенситу. Зафіксовано феномен дії окрихчувального чинника (наводнювання), пов'язаний з переорієнтацією макрозламу зразків з нормального, характерного для відриву, на косий (внаслідок зсуву). Вказано на особливу небезпеку крихкого руйнування за сумісної дії наводнювання та пластичного деформування, коли стає можливим транспортування водню рухомими дислокаціями.

РЕЗЮМЕ. Установлены макро- и микрофрактографические особенности разрушения при растяжении цилиндрических образцов из сплава нитинол при комнатной температуре и при 0°C, обусловленные их предварительным электролитическим наводороживанием. Выявленное охрупчивание металла водородом связано с облегчением мартенситного превращения, которое четче проявилось при более низкой температуре испытаний. Этим объяснен феномен переориентации типа макроизлома с отрывного на сдвиговой под влиянием охрупчивающего фактора. На микроуровне появление хрупких сколов вдоль границ кристаллов мартенсита считали особенностью разрушения нитинола вследствие наводороживания. При более жестких условиях наводороживания увеличивалась ширина зоны отколов в приповерхностных слоях образцов, что объяснено более глубоким проникновением водорода в металл с образованием более широкой зоны, благоприятной для структурно-фазового превращения.

SUMMARY. The macro- and microfractographic fracture behaviour of Ni-Ti alloy, caused by preliminary electrolytic hydrogenation of cylindrical specimens tested under tensile loading at room temperature and at 0°C is established. The revealed hydrogen embrittlement of metal is

associated with the facilitation of the martensitic transformation that is more clear at lower testing temperature. This explains the phenomenon of macrofracture reorientation of specimens from the opening to shear mode under the embrittlement conditions. On the microlevel the appearance of cleavage along the boundaries of the martensite crystals is considered as a fracture behaviour of the nitinol caused by its hydrogenation. Under more severe hydrogenation conditions the width of the cleavage zone increases in the specimens near-surface layers, which is due to the deeper penetration of hydrogen into metal with deformation of a wider zone favourable for structural-phase transformation.

1. *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.
2. *Ясний 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.
(*Iasnii V. P. and Junga R.* Phase transformations and mechanical properties of the nitinol alloy with shape memory // Materials Science. – 2018. – **54**, № 3. – P. 406–411).
3. *Effect of hydrogen on the tensile strength of aged Ni–Ti superelastic alloy / F. Gamaoun, M. Ltaief, T. Bouraoui, T. Ben Zineb // J. Intelligent Mater. Systems and Struct. – 2011. – 22, № 17. – P. 2053–2059.*
4. *Hydrogen effect on the austenite–martensite transformation of the cycled Ni–Ti alloy / F. Gamaoun, I. Skhiri, T. Bouraoui, T. Ben Zineb // J. Intelligent Mater. Systems and Struct. – 2014. – 25, № 8. – P. 980–988.*
5. *Hydrogen embrittlement behavior of Ni–Ti shape memory alloy with different microstructures in acidic fluoride solution / T. Ogawa, E. Yokozawa, T. Oda, K. Maruoka, J. Sakai // Int. J. Mech. and Mater. Eng. (A Springer Open J.). – 2015. – 10, № 12. – P. 1–10.*
6. *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.
7. *Особливості деформування сплаву нітинол після електролітичного наводнювання / В. П. Ясний, Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник, О. З. Студент // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – 54, № 4. – С. 124–130.*
(*Specific features of deformation of the nitinol alloy after electrolytic hydrogenation / V. P. Iasnii, H. M. Nykyforchyn, O. T. Tsyurul'nyk, O. Z. Student // Materials Science. – 2019. – 54, № 4. – P. 582–588.*)
8. *Experimental study of pseudoelastic NiTi alloy under cyclic loading / V. Iasnii, P. Yasniy, Y. Lapusta, T. Shnitsar // Sci. J. of TNTU. – 2018. – 92, № 4. – P. 7–13.*
9. *Chattoraj I.* The effect of hydrogen induced cracking on the integrity of steel components // Sadhana. – 1995. – **20**, № 1. – P. 199–211.
10. *Bastien P. and Azou P.* Influence de l'amplitude vitesse des deformations plastiques sur la segregation de la hydrogene dans le fer et los aciers // Compte. Rendus – 1951. – **232**. – P. 69–71.
11. *Johnson H. H. and Hirth J. P.* Internal hydrogen supersaturation produced by dislocation transport // Metall. Trans. A. – 1976. – **7**, № 10. – P. 1543–1548.

Одержано 07.02.2019