

引用格式:赵厚锐,左舜贵,王盖世,等. NiTi 形状记忆合金中的氢效应研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(5): 57-66.
ZHAO Hourui, ZUO Shungui, WANG Gaishi, et al. Research progress of hydrogen effect in NiTi shape memory alloys[J].
Journal of Materials Engineering, 2024, 52(5): 57-66.

NiTi 形状记忆合金中的氢效应 研究进展

Research progress of hydrogen effect
in NiTi shape memory alloys

赵厚锐¹, 左舜贵^{2,3*}, 王盖世², 肖 飞³

(1 中国航发长江动力有限公司, 湖南 岳阳 414100; 2 上海工程技术
大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 3 上海交通大学
材料科学与工程学院, 上海 200240)

ZHAO Hourui¹, ZUO Shungui^{2,3*}, WANG Gaishi², XIAO Fei³

(1 AECC Changjiang Power Co., Ltd., Yueyang 414100, Hunan, China;
2 School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of
Engineering Science, Shanghai 201620, China; 3 School of Materials
Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200240, China)

摘要: NiTi 形状记忆合金应用于牙齿正畸弓丝、心血管支架、流体阀门等场景时受应力与化学腐蚀的双重作用, 导致合金出现一定程度的氢脆并影响构件的可靠性与安全性。本文围绕 NiTi 合金中的氢效应问题, 综述氢在 NiTi 合金中的占位、存在状态与扩散行为。总结 NiTi 合金中氢的含量、状态、分布和扩散系数的表征方法, 介绍氢对 NiTi 合金马氏体相变、阻尼行为的影响, 重点讨论 NiTi 合金的氢脆行为、氢脆影响因素及氢脆机制, 并总结用于避免或延迟 NiTi 合金氢脆发生的措施与方法。最后, 提出氢在 NiTi 合金各相中的扩散行为研究、氢分布的可视化表征以及氢-马氏体相变相互作用等研究方向, 以期为 NiTi 形状记忆合金的研究人员提供有益参考。

关键词: NiTi 合金; 形状记忆合金; 马氏体相变; 氢效应; 氢脆

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000748

中图分类号: TG174.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)05-0057-10

Abstract: NiTi shape memory alloys are commonly subjected to mechanical stress and chemical corrosion challenges when used in orthodontic arch wires, cardiovascular stents, and fluid valve actuators. This exposure leads to hydrogen embrittlement to a certain degree, consequently affecting the reliability and safety of NiTi components. Focusing on the hydrogen effect in NiTi alloys, the location of hydrogen atoms, various states and diffusion behavior were reviewed in this paper. Methods to characterize hydrogen content, states, distributions and diffusivity were also summarized. The effects of hydrogen on the martensitic transformation and damping behavior of NiTi shape memory alloys were also introduced. Furthermore, hydrogen embrittlement behavior, influencing factors and mechanisms in NiTi alloys were discussed in this paper. Strategies to prevent or delay the hydrogen effect on NiTi shape memory alloys were also summarized. Finally, research directions, including diffusion behavior in each phase of NiTi alloys, visual characterization methods of hydrogen distribution, and hydrogen-martensitic transformation interaction were proposed in this paper, aiming to provide valuable insights and reference points for researchers studying NiTi shape memory alloys.

Key words: NiTi alloy; shape memory alloy; martensitic transformation; hydrogen effect; hydrogen embrittlement

形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs)是集结构与功能于一体的金属智能材料,它具有独特的形状记忆效应、超弹性以及高阻尼特性,在执行器件、医疗器械及防振降噪等领域都有广泛应用^[1-3]。形状记忆合金丰富的功能特性源于外场作用下合金可逆的热弹性马氏体相变。常见的形状记忆合金体系有NiTi基、Cu基与Fe基形状记忆合金,其中NiTi基形状记忆合金可回复应变高($\approx 8\%$)、生物相容性优异、循环稳定性与热加工性良好,是目前应用最为广泛的形状记忆合金^[4]。

NiTi形状记忆合金的一些服役环境为富氢环境。例如,口腔正畸用NiTi超弹性丝材在使用几个月后有时会出现断裂的现象,即实际使用寿命远小于其设计使用寿命。这是因为口腔中的氢离子被吸收到NiTi正畸丝中,导致其超弹性退化和脆化,从而发生延迟断裂^[5]。此外,NiTi形状记忆合金在应用于心血管支架、蒸汽阀门、热水器阀门等富氢环境时,也存在氢致功能性降低的风险^[3,6-10]。因此,理解氢对NiTi形状记忆合金马氏体相变及相关功能特性的影响对于提升合金的服役可靠性与安全性具有重要意义。为给相关研究人员提供参考,本文对NiTi合金中氢的存在状态、扩散行为与表征方法,氢对马氏体相变与阻尼行为的影响进行总结,重点讨论NiTi合金中的氢脆行为、氢脆影响因素与氢脆机制。

1 氢在NiTi合金中的存在形式与扩散行为

氢在NiTi合金中的状态包括固溶氢、氢化物以及存在于位错、晶界、孪晶界、析出相周围的氢等。NiTi合金的奥氏体相为B2相,Holec等^[11]认为固溶氢倾向于占据B2结构Ti-Ni合金的正八面体位置。他们采用第一性原理计算的方法比较氢在两个正八面体以及正四面体中的形成能,发现氢在两个Ni为顶点的正八面体位置时形成能最低。NiTi合金的马氏体相有B19', B19以及R相三种,氢在这三种马氏体中的优先占据位置目前尚缺乏系统报道。

对充氢样品进行热脱附(TDS)测试可以表征氢所处的状态,Yokoyama等^[12-15]认为NiTi氢化物中的氢会在较低的温度(室温至473 K)脱附出来,脱附温度在500 K左右的氢存在于合金氢化物的正八面体位置,在更高温度(770 K)脱附的氢存在于晶界或者其他缺陷处,或者与其他氢化物(Ti_2Ni 和 TiNi_3)的分解有关。氢所处的状态在马氏体相变后会发生改变,时效也会导致氢状态的改变。

金属的氢脆行为通常与氢的扩散速率有关,但

NiTi合金的组成相种类较多,而氢在不同相中的固溶度与扩散速率会有显著差别。Yokoyama等^[14-16]的实验表明,NiTi合金的马氏体比奥氏体能够固溶更多的氢,这也导致NiTi超弹性丝材在拉伸到马氏体状态下充氢更容易出现氢脆的现象。

氢在NiTi合金B2相中的扩散速率 D 可用Arrhenius关系式表达:

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T) \quad (1)$$

式中: k_B 是玻尔兹曼常数; T 为温度;Schmidt等^[17]采用气体充氢的方法测得氢在B2相中的扩散激活能: $E = (0.48 \pm 0.05)$ eV;扩散前置因子: $D_0 = 4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。经计算,室温下 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ (原子分数)合金奥氏体中氢的扩散速率约为 $2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。Yokoyama等^[6]采用电化学方法对 $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$ 合金充氢,并测定合金不同深度处的硬度估算氢含量,得到室温下氢在NiTi超弹丝中的扩散系数约为 $9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,这一结果与Schmidt等^[17]测定的氢的扩散速率在同一数量级。

NiTi合金马氏体相中的扩散系数还缺乏系统报道,但Yokoyama等^[15]对NiTi超弹丝拉伸到不同的应变之后再充氢相同的时间后发现,当应变增加到使材料转变成马氏体态时,氢在样品中的扩散距离明显增加。NiTi合金氢的扩散系数还与晶粒尺寸有关。Baturin等^[18]发现NiTi合金晶粒尺寸越小,氢的扩散速率越大,这与小晶粒合金中晶界多、供氢扩散的通道更多有关。这也意味着在相同的充氢工艺下,氢能在更短的时间扩散到细晶粒正畸弓丝的内部。Lotkov等研究了晶粒尺寸对NiTi合金氢脆行为的影响^[18]。发现在充氢相同时间后,亚微米晶样品中的氢含量是粗晶样品中的2~3倍,然而两者都在相近的拉伸应变条件下发生断裂,表明晶界是容纳氢的重要位置。

2 氢的表征方法

金属中氢的信息主要包括氢的含量、状态、分布和扩散速率等。氢含量的表征可以采用燃烧法、热脱附法。燃烧法采用的仪器为氧氮氢元素分析仪,样品在高纯氮气氛围下熔融,氢气转化成水,氢的含量由 H_2O 红外池检测,测试精度在 $\pm 10\%$ 左右。另外,燃烧法的基本原理是通过样品与标样之间比较实现的,因此为了提高氢含量的精度,应该选用与样品氢含量相近的标样^[19]。热脱附法(TDS)通常采用质谱仪对样品加热过程中脱附的氢气进行测试,质谱仪检测氢气的原理是将氢气样品通过质谱仪中的离子源进行电离,使其分子中的氢原子失去电子成为离子,然后

通过质谱分析器中的磁场,根据氢分子的质量及不同离子的质量比,分析出样品中氢的含量^[13]。热脱附法既可以表征金属样品中的氢含量,也可以表征氢的状态,原理为不同状态的氢从样品中脱附出来的温度不一样。

用 XRD 配合精修的方法能表征出氢的状态与分布。固溶氢会让合金晶格常数膨胀,氢化物有其特殊的 XRD 衍射谱^[9,20]。对充氢样品不同深度、不同位置分别进行 XRD 测试,可以得到氢的分布信息。此外,上海交通大学金学军课题组采用三维原子探针(3DAP)研究氢在 QPT 钢中的分布^[21-22],结果表明 3DAP 能够表征出 QPT 钢奥氏体相与马氏体相中碳含量与氢含量的差异,也能够直观地显示出 ϵ 碳化物与基体中氢含量的差异,有助于理解碳化物作为氢陷阱降低 QPT 钢氢脆敏感性的作用机制。3DAP 方法测量氢分布的优点在于能够直观地给出氢的分布图像。缺点在于该方法测得的氢分布的尺度较小(一般为几十纳米左右),且定量结果存在一定误差。此外应该在充氢后尽快进行氢测试以避免室温时效过程氢的扩散,有研究人员提出可以将样品冷冻处理以抑制氢的扩散,

但低温处理会让有些合金发生相变,从而影响氢的分布。目前采用 3DAP 研究 TiNi 形状记忆合金的氢效应还缺乏报道,但已经有研究人员采用该方法表征 Ti 合金中的氢分布。Takahashi 首先采用 3DAP 研究 Ti 合金中 TiH 析出相中的氢^[23],证明该方法在 Ti 合金中的适用性。之后,Chang 等^[24]、Yan 等^[25]研究商业纯 Ti, Ti-Mo, Ti-Fe 等类型 Ti 合金中的氢分布,发现氢容易富集在 α 晶界和 α/β 相界,且合金化 Mo 能够降低氢的吸收。鉴于 TiNi 合金主要元素与上述报道的相似性,可以合理地预测该方法能够适用于研究 TiNi 合金中的氢。

通过硬度检测也能获得 NiTi 合金中氢的分布信息^[26-27],该方法的前提是样品中氢含量与硬度成正比。通过比较不同位置、不同深度处的硬度,可以间接获得氢分布的信息。肖飞等^[28]结合不同深度硬度法与飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)研究电化学充氢及室温时效处理对 TiNi 合金氢分布的影响(图 1),从图 1 可以看出,充氢令 TiNi 合金表层氢含量提高,表层的氢在时效过程中向样品深处扩散,飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)能较好地反映样品不同深度处氢的空间分布,该结果也与硬度法吻合。

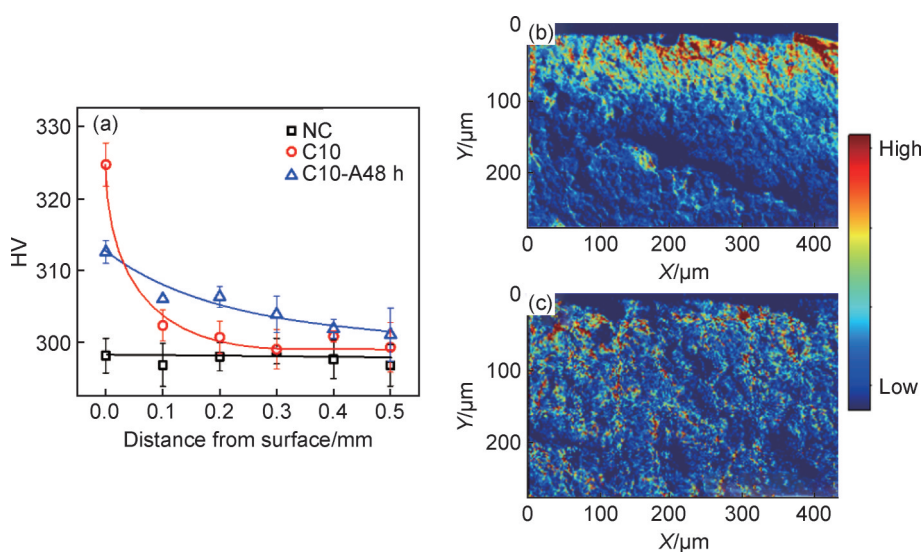


图 1 Ti-50.8(原子分数)Ni 合金不同处理后(NC: 不充氢; C10: 充氢 10 h; C10-A48 h: 充氢 10 h 再室温时效 48 h)的硬度与氢分布^[28]

(a) 维氏显微硬度深度剖面; (b), (c) C10 和 C10-A48 h 样品中氢分布的横截面视图

Fig. 1 Hardness and hydrogen distribution of Ti-50.8 (atom fraction) Ni alloys subjected to different treatment (NC: non-hydrogenated; C10: hydrogenated for 10 h; C10-A48 h: hydrogenated for 10 h followed by room-temperature-aging for 48 h)^[28]

(a) Vickers microhardness depth profiles; (b), (c) distribution of hydrogen in the cross sections of the C10 and C10-A48 h specimens

氢的扩散系数常用电化学渗透法或氢气渗透法进行测试。利用电化学方法,在金属薄膜表面施加电压,使氢透过金属,通过测量电流和氢的通量来计算扩散系数^[29-30]。氢气渗透法是将金属样品置于高压氢气环境中,通过测量透过金属的氢通量和压差来计算扩散系数,实际测量过程中,可以通过控制温度和压

力,模拟不同环境条件^[17]。

3 氢对 NiTi 基形状记忆合金马氏体相变行为的影响

NiTi 基形状记忆合金通过可逆的热弹性马氏体

相变实现超弹性与形状记忆效应。氢对NiTi合金马氏体相变行为的影响主要有以下几个方面:一方面,氢会提高NiTi合金应力诱发马氏体相变的临界应力水平^[31-32],显示出氢对应力诱发马氏体相变的阻碍作用^[33]。氢对应力诱发马氏体相变的阻碍作用与氢的状态有关。如果氢与NiTi合金形成氢化物,这种氢化物通常最先出现在样品表层,而且氢化物的硬度高于奥氏体B2相的硬度^[28],在应力作用下不发生或者只发生部分马氏体相变^[16]。如果合金内部也形成氢化物,这些氢化物一方面降低可转变相的体积分数,另一方面作为较硬的析出相对相界具有一定的钉扎作用。当合金中的氢含量较少且以固溶形式存在时,固溶氢是否会阻碍相界迁移有待实验验证。从Fan等的内耗实验来看,少量氢甚至能够提高NiTi合金奥氏体转变时的相变内耗值^[34-35],表明少量氢不仅不会阻碍相界运动,甚至还会促进相界作用。此外,Fan等认为氢对NiTi合金马氏体孪晶界的运动有钉扎作用,表现在氢提高合金去孪生应力水平^[35],但这种孪晶界钉扎作用在初次加载时比较明显,在热循环后的再次加载过程中会减弱。左舜贵等^[36]也研究了氢对发生B2-B19相变的Ti-Ni-Cu形状记忆合金去孪生应力的影响,发现Ti-30Ni-20Cu合金在室温下为B19相,掺杂氢显著提高B19相的去孪生应力。氢对NiTi合金马氏体相变的影响另一方面体现在氢会降低超弹性NiTi合金的应力平台长度。这种超弹性力学行为可以采用有限元方法进行模拟,李云飞等^[37]基于不可逆热力学理论框架并假定两个内变量分别表征NiTi合金变形过程中的相变与塑性行为,推导出其相变、塑性的主控方程,从而构建出NiTi合金动态加载过程中的相变-塑性统一本构模型。该模型能够准确描述NiTi合金随着载荷增加而出现的母相弹性、马氏体相变、马氏体弹性与马氏体塑性流动等不同变形阶段对于不同应变率动态加载下的应力-应变行为。针对氢对NiTi合金超弹性的影响,Letaief等^[38]发展了基于扩散-力学耦合模型的有限元计算自定义子程序,数值模拟结果能够较好地模拟氢含量增加导致的NiTi应力平台长度缩短与应力水平升高现象。氢致马氏体稳定化、氢化物的形成都会导致参与马氏体相变的材料体积分数降低,从而降低应力平台长度,此外,氢的引入会使合金晶格常数膨胀,缩小马氏体与奥氏体的晶格差异^[38-39]。

为模拟NiTi合金在富氢环境下的超弹性力学行为,西南交通大学于超等^[40-42]构建多尺度扩散-力学耦合本构模型,该模型考虑与弹性、马氏体相变和氢致膨胀相关的应变和氢浓度场对马氏体相变的影响,能

够较好地模拟NiTi丝材不同长度充氢造成的两步应力诱发马氏体相变现象。

氢对NiTi形状记忆合金热诱发马氏体相变也有抑制作用,主要表现在氢会降低热诱发马氏体相变的转变焓^[36],关于该现象目前有多种解释:一是充氢会导致NiTi合金表面生成氢致产物,该氢致产物在冷却或者应力加载下会发生位移型马氏体相变,但在升温过程中只有少部分能发生逆相变^[43],且表层氢致产物与心部正常可逆马氏体相变层之间存在非相变层。表层氢致产物与非相变层都会降低热诱发马氏体相变的转变焓。二是氢会使B2相与B19'马氏体相之间的结构差异变小,两相结构差异的降低也导致转变焓的降低^[11]。

氢对NiTi基形状记忆合金马氏体相变温度(MTT)也有一定的影响,但不同文献对这种影响的报道并不一致。Damiani等^[44]发现电化学充氢对Ti-Ni-Cu合金MTT的影响不明显,本课题组通过在含水汽的环境下将氢引入Ti-Ni-Cu合金中,也发现氢对Ti-Ni-Cu合金MTT的影响不明显^[36]。Mazzolai等^[45]发现电化学充氢令Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀合金的相变温度升高。与之相反的是,Runciman等^[46]发现电化学充氢会降低NiTi合金的MTT。氢对NiTi合金MTT影响的报道差异可能与氢的状态、含量以及分布有关:如果采用电化学方法充氢,充氢结束后氢含量较高且最初以氢致产物的形式存在于样品表层,该氢致产物冷却变成马氏体相后相比于B19'相具有更高的热稳定性,需要加热到更高的温度才能发生少部分逆相变,因此在热分析时表现出相变温度的升高^[43]。随着室温时效时间的延长,氢致产物发生分解并导致氢向样品心部扩散,这些氢或固溶、或聚集于位错等缺陷处,起到钉扎相界的作用,从而降低合金的相变温度。总之,氢对MTT的影响受多种因素的影响,有待进一步研究。

NiTi形状记忆合金的高温奥氏体相为体心立方有序结构的B2相,受时效析出、合金化的影响,NiTi基形状记忆合金可以经历B2-B19',B2-R-B19'以及B2-B19-B19'三种马氏体相变路径^[47-49]。氢对不同相变路径所起的作用不一样。氢对B2-B19'以及R-B19'相变的抑制作用强于对B2-R相变的抑制作用,这种相变抑制作用主要体现在降低转变焓与MTT两方面^[50]。Kuběnová等^[51]将Ti_{49.1}Ni_{50.9}合金置于氢气环境中退火,发现氢导致B2-B19'以及R-B19'相变峰降低甚至完全消失,但是对B2-R相变影响不大。Ohba等^[50]发现氢会导致Ti₅₀Ni₅₀合金出现多步相变,对氢分布的分析表明大部分氢位于合金晶界或者马氏体变体界面。目前关于NiTi形状记忆合金中多步相变的

认识普遍认为是合金中成分、结构的不均匀性导致,如晶界与晶内不同的析出行为,Nishida 等^[47,49,52]用原位扫描电镜观察 NiTi 合金中不同区域的析出与相变情况,有力地证明合金中大尺度的结构不均匀性是导致合金多步相变的根源。而关于氢导致的多步相变行为,可能的原因是晶界与晶内氢含量存在差异,从而导致合金大尺度结构不均匀性。值得注意的是,Ohba 等^[50]采用的合金成分是 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$,而 Kuběnová 等^[51]也研究过氢气下热处理对 $\text{Ti}_{49.1}\text{Ni}_{50.9}$ 合金相变行为的影响,发现氢气环境下的热处理对 Ni_4Ti_3 析出物的分布没有太大的影响,与氢致多步相变行为相反的是,Kuběnová 等发现氢气处理让合金的多步相变序列变少。由此可见,氢对 NiTi 基形状记忆合金相变路径的影响非常复杂,与氢含量、氢的状态都有关系。

4 氢对 NiTi 基形状记忆合金阻尼性能的影响

氢对 NiTi 基形状记忆合金阻尼性能的影响研究主要集中在与氢相关的内耗峰方面。Biscarini 等^[53]最早在 $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ 合金中 250 K 附近观察到一个弛豫型内耗峰,认为是合金或者氢化物中的间隙氢原子在应力下的重取向导致(Snoek 机制),并提出可以利用该内耗峰提高合金的阻尼性能。Sakaguchi 等^[54-55]发现该内耗峰的宽度比单一点缺陷导致的内耗峰宽,并提出氢与位错相互作用的 Snoek-Koester 机制。Fan 等发现这一内耗峰的强度随热循环次数的增加而降低,该特征与 Snoek-Koester 机制矛盾^[34]。因为热循环次数的增加会导致合金位错密度的上升,按照 Snoek-Koester 机制,位错密度上升应该导致该内耗峰增强。之后,他们通过实验证实氢与孪晶界是该内耗峰的两个必要因素^[34-35]。在含氢的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金中可在 250 K 左右观察到弛豫型内耗峰,但去氢处理后,该内耗峰消失。氢与孪晶界相互作用内耗峰(P_{TWH})与马氏体以及孪晶类型有关,在 Ni-Ti 基形状记忆合金中,R 相的 P_{TWH} 峰强度要远高于 B19 以及 B19' 马氏体中的 P_{TWH} 峰强^[56-58],这是由于 R 相中孪晶的孪生剪切值较小,意味着 R 相中的孪晶界更容易迁动。

5 NiTi 形状记忆合金的氢脆行为

5.1 NiTi 合金氢脆行为的表现

NiTi 合金在含氢的空气中拉伸并不会让合金明显变脆,Zhu 等^[59]认为这与合金中氢的传输速度很慢或者合金中有很多的氢陷阱有关。但是如果浸泡在体液或者含氟离子的溶液中时,合金会出现氢脆行

为^[26]。应用于口腔正畸弓丝时,NiTi 超弹性丝材会给牙齿提供一个恒定的紧箍力,在这种应力与腐蚀环境的双重作用下,NiTi 丝材会出现延迟性断裂^[12]。Yokoyama 等模拟 NiTi 超弹性丝材在充氢状态下的延迟性断裂行为,发现丝材所受的外部载荷越大,合金发生延迟断裂的时间越早^[12]。此外,当外加应力水平高于临界马氏体应力时,随应力水平的升高,延迟断裂的时间快速降低,低于临界马氏体应力水平时,延迟断裂的时间随应力的增加只是缓慢下降。出现这种现象的原因在于当应力水平高于临界马氏体应力水平时,处于马氏体状态的材料在相同的充氢条件下会吸收更多的氢。

左舜贵课题组^[60]系统研究充氢时间对 NiTi 丝材力学行为的影响,发现充氢降低合金的伸长率与断裂强度。即充氢时间越长或充氢电流越大,合金氢脆越明显。从断口上来看,充氢时间越长,合金断口韧窝所占面积越小^[60]。此外,对合金进行时效处理能够在一定程度上降低 NiTi 合金的氢脆敏感性,这可能是因为时效处理使 NiTi 合金发生 B2-R-B19' 多步相变,导致合金中的变形机制更多有关。此外,时效引入的 Ni_4Ti_3 相也可能作为氢陷阱降低材料的氢脆敏感性。

5.2 NiTi 形状记忆合金的氢脆影响因素

NiTi 合金中氢脆的影响因素主要有氢含量、组成相、时效处理、合金元素等。通常而言,Ti-Ni 基形状记忆合金充氢时间越长,合金中的氢含量越高,合金氢脆现象也越显著。Yokoyama 等比较了四种不同初始组成相合金的氢脆敏感性^[61]。四种初始组成相的合金分别为:B2 相合金(A)、B2 相与马氏体相共存的合金(B)、全马氏体合金(C)、加工硬化的马氏体合金(D)。研究发现,对于相同的充氢处理,四种初始组成相合金中吸收的氢含量从高到低依次为 $D > C > B > A$,而且断裂总是发生在有马氏体存在的情况下,表明马氏体比 B2 奥氏体氢脆敏感性强。

室温时效处理对充氢后的 NiTi 合金力学行为也有较大影响。充氢过程形成的氢化物会在室温时效过程中分解,同时会由合金表层向内部扩散。Yokoyama 等发现室温时效会让 NiTi 超弹性合金拉伸性能部分恢复^[62]。充氢后立即对样品检测发现氢的热脱附发生在室温到 400 °C 的温度范围内,XRD 检测也表明此时 NiTi 中的氢主要以氢化物的形式存在于合金的表层,此时对合金进行拉伸测试时,合金在刚刚发生马氏体转变时便发生断裂。当对样品在充氢再室温时效处理后发现,样品在发生应力诱发马氏体相变阶段或者这一阶段后期才发生断裂,热脱附实验表明低温段(室温到 200 °C)的脱附氢含量降低。总之,

室温时效导致NiTi合金力学性能的恢复与氢的扩散、再分布以及氢化物的分解有关。

合金元素对NiTi基形状记忆合金的氢脆行为也有重要的影响。Zhu等^[63]研究了合金化Fe对湿气诱发的(Ni,Fe)Ti合金脆性行为的影响。他们发现加入超过9%(原子分数)Fe导致NiTi合金在水中或者含氢的环境中严重变脆,为此他们分析合金元素对氢扩散能力的影响,发现加入合金元素Fe并不是提高氢的扩散速率,而是降低氢的扩散速率(从无Fe样品的约 $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 降低到含10%(原子分数)Fe样品的约 $6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$)。因此,Zhu等认为加入Fe导致合金强度改变才是导致NiTi合金氢脆敏感性增加的根本原因。Asaoka^[64]发现轻微吸氢的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ 合金比NiTi合金的超弹性循环性能更为优异,并认为这是由于 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ 合金表面特殊的氧化物层会阻止氢向合金内部扩散。总之,合金元素会从氢的扩散速率、合金强度、表面氧化层、几何相容性等多个角度影响NiTi基形状记忆合金的氢脆敏感性与循环稳定性。

5.3 NiTi形状记忆合金的氢脆机理

金属中常见的氢脆机理主要有氢化物致脆(metal hydride formation)、氢致弱键(hydrogen-enhanced decohesion, HEDE)、氢增强局部塑性机理(hydrogen-enhanced local plasticity, HELP)等^[65]。其中HEDE理论认为当氢原子融入某些金属的晶格间隙时,造成原子间排斥力增加而弱化了原子间作用力。当氢原子在裂纹尖端静水压力集中区域偏聚时,局部过高的氢原子浓度会导致裂纹尖端、点阵晶格位置和第二相/基体界面处的原子键断裂,促进了裂纹的萌生与扩展,主裂纹因不能钝化而快速失稳断裂。而HELP理论认为氢可以促进金属的位错运动,而氢聚集在裂纹尖端,因此在裂纹尖端会形成一个局部的塑性变形区域。在同一种金属中,往往是多种氢脆机制的协同作用导致金属出现氢脆^[66]。具体到NiTi合金中,又有以下几种可能机制:氢化物致脆^[67]、应力下氢-马氏体相变的相互作用^[15]以及空位与多孔性结构的形成。

传统的氢化物致脆理论认为:在应力场作用下,合金中的氢被重新分布,氢被偏聚到应力集中的缺陷处,在应力作用下,氢首先扩散到金属内部缺陷处并富集,然后与金属结合并形核长大形成氢化物,脆性氢化物达到临界尺寸时又在应力作用下开裂并形成更多缺陷,从而富集更多的氢,上述步骤的重复会导致裂纹的扩展,最终导致材料发生氢致延迟断裂。对于NiTi合金而言,在电化学充氢后合金表层会生成性能、结构不同于基底的氢致产物层,氢致产物硬度高于基底,具有正交晶系的长周期堆垛结构^[43],在应力

作用下,氢致产物可以发生位移型的马氏体相变,但在卸载后很难发生马氏体逆相变。值得注意的是,NiTi合金中的氢致产物是在充氢过程中产生的,在应力作用下,氢是否会重新分布并聚集在缺陷处并在裂纹尖端形成氢化物仍有待实验验证。

马氏体转变与氢的相互作用也是NiTi基形状记忆合金重要的氢脆机制^[16]。Yokoyama等^[16]针对这一问题设计了一个非常巧妙的实验,他们对NiTi超弹线进行应力加载-卸载循环,循环变形分别位于B2相的弹性变形阶段、相变平台阶段以及马氏体弹性变形阶段,且循环过程保持充氢,然后观察对应样品的热脱附曲线,研究发现,合金的动态马氏体转变显著提升了合金吸收的氢,而且通过热脱附实验还观察到氢所处的状态在应力诱发马氏体转变过程中发生了变化,马氏体转变令合金低温脱附峰明显增强。Yokoyama等^[16]认为合金在应力诱发马氏体过程中导致的断裂主要取决于动态马氏体转变过程中氢状态的衍化,而不是氢的浓度与氢化物本身。研究还发现在循环过程中,合金的临界马氏体转变应力随循环次数的增加而降低,而逆转变应力变化不大。

6 提高NiTi合金抗氢脆能力的措施

金属材料的抗氢脆措施在钢铁材料,尤其是管线钢中报道较多。主要包括微结构调控、表面处理与阴极保护三种思路。微结构的调控主要有加入合金化元素与热处理,以管线钢为例,通过加入Cu元素,可以形成富Cu的析出相,这些均匀弥散分布的析出相作为氢陷阱让氢分布更加均匀。此外,加Cu能够提高奥氏体的体积分数,减小了材料伸长率的损失^[68]。通过热处理也能够调控钢中析出相与奥氏体的体积分数,从而降低钢的氢效应。在NiTi合金中,通过时效热处理可以引入 Ni_4Ti_3 、 Ni_3Ti 等类型析出相,本课题组比较了未时效与时效处理NiTi的拉伸力学行为,发现时效处理NiTi在未充氢以及充氢后强度与伸长率都高于未时效NiTi,且时效处理NiTi在充氢后的强度损失也要小于未时效NiTi的强度损失,以上研究表明时效热处理能够降低NiTi合金的氢脆敏感性^[60],后续工作将研究氢分布与NiTi变形行为的相关性以澄清时效热处理降低NiTi合金氢脆敏感性的机制。

表面处理通常包括冲击强化、电镀等方法。冲击强化使金属材料表面产生残余压应力并发生塑性变形,残余应力阻止了氢致裂纹的萌生与扩展,而塑性变形能够增加氢陷阱的数量,如位错、空位与界面^[69]。电镀也是在钢铁中应用最普遍的一种提高合金抗氢

脆与腐蚀的表面处理方法, Ni, Zn, Cd, Sn 等都是常用的电镀镀层, 镀 Cd 由于会严重污染环境, 目前已经用得越来越少。阴极保护通常是将待保护的金属作为电解池的阴极, 将另一个更易腐蚀的金属作为被牺牲的阳极。对于管线钢, 通常将金属连接可调整的外部直流电源用来提供足够的电流。

对于 NiTi 形状记忆合金而言, 目前有报道的降低氢效应的措施有合金设计、预处理与表面涂层等。通过在 NiTi 中加入合金化元素, 形成特殊的第二相, 有助于提高合金抗氢脆能力。熊良银等^[70]在 NiTi 合金中加入 Nb 形成的 bcc-Nb(Ti, Ni) + B2-NiTi 共晶相有利于提高合金的抗氢脆性能。Hashi 等^[71]也发现 V, Ta 等促进共晶相形成元素可以提高 NiTi 合金的抗氢脆性能。Yokoyama 等^[72]发现在酸化的氟化磷酸盐中加入少量双氧水, 可以提高 NiTi 表面的氧化能力, 从而抑制 NiTi 合金的氢脆。此外, 对 NiTi 合金充入少量的氢在不导致合金变脆的情况下能抑制合金的局部腐蚀^[73], 而且室温时效过后依然有这种效果, 原因可能与氢抑制表面氧化层的分解有关。通过在金属表面涂覆具有抗氢脆性质的表面涂层, 以减缓氢的渗透速度, 是钢铁材料最常用的抗氢脆方法, 但在这方面研究目前报道较少。在应用于人体植入物或牙齿正畸弓丝时, 要考虑到表面涂层的生物相容性。

7 结束语

NiTi 合金具有优异的形状记忆效应、超弹性与阻尼特性, 在阀门、致动器、心血管支架、阻尼与隔振器等领域应用广泛, 然而 NiTi 合金的相变与功能特性易受氢的影响。目前研究者对 NiTi 合金的氢效应进行了大量探索: 研究了氢在 NiTi 合金中的存在状态、扩散行为与表征方法; 氢对 NiTi 形状记忆合金马氏体相变、阻尼行为的影响; NiTi 合金的氢脆行为、氢脆影响因素及氢脆机制。但上述研究相比于钢铁中的氢效应研究仍存在很大不足, 要想进一步厘清 NiTi 合金中的氢效应作用机制, 从而提升 NiTi 合金的服役安全性与稳定性, 需要从以下几方面进行攻关:

(1) 氢在 NiTi 合金各个相中的占位与扩散行为。NiTi 合金有多种相, 包括 B2 奥氏体相, 马氏体 R 相, B19 相与 B19' 相, 以及 Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 , Ni_3Ti 等析出相。目前仅有第一性原理计算氢在 B2 相中的占位, 氢在其他相中的占位、扩散路径还缺少理论计算, 氢在这些相中的扩散能力也缺乏实验测量。研究氢在不同马氏体相以及析出相中的存在状态、固溶度以及扩散行为对于理解 NiTi 合金的氢效应、甚至是开发新型 NiTi

基储氢材料具有重要意义。

(2) 氢在 NiTi 合金中分布的可视化表征。目前对于氢在 NiTi 合金中分布的可视化表征还很缺乏, 需要采用 3DAP 等直观手段表征氢在 NiTi 合金晶界、相界、孪晶界、位错、析出相中的偏聚行为, 通过这些研究可以弄清楚哪些缺陷可以作为 NiTi 合金的氢陷阱, 从而为设计抗氢脆 NiTi 基合金提供指导。

(3) 氢与热弹性马氏体相变相互作用的动力学过程。马氏体相变与氢的相互作用是理解氢对 NiTi 合金相变行为及其相关功能特性影响的关键, 目前研究限于从宏观循环力学行为的角度研究该问题, 缺乏原子级别的相互作用物理图像。有必要从实验角度直观地表征循环相变过程、或者循环相变前后氢分布的演化; 从理论上通过分子动力学的方法模拟氢在应力诱发相变以及去孪生过程中的原子运动, 从而从根本上理解 NiTi 合金中的氢效应作用机制, 而达到这一目的需要构建包含氢的 NiTi 基合金分子动力学计算用势函数。

(4) 研究新的降低 NiTi 氢脆敏感性的方法。目前关于降低 NiTi 氢脆敏感性的方法报道还较少, 未来有必要从表面处理、合金化设计、热处理调控组织等多个角度探索降低 NiTi 基合金氢脆敏感性的方法。

(5) 研究氢与 NiTi 基形状记忆合金相互作用可能导致新相的结构、物理特性及其相变机制。NiTi 基合金在吸收氢后往往会形成硬化层, 不同氢含量、不同合金化元素 NiTi 基合金的硬化层可能存在某些物理特性(如热导率、电阻率)以及结构尚未表征清楚的氢化物, 这些氢化物影响 NiTi 基合金的散热、导电与马氏体相变行为, 进而影响形状记忆合金的响应速度。

参考文献

- [1] OTSUKA K, REN X B. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. Progress in materials science, 2005, 50(5): 511-678.
- [2] DUERIG T, PELTON A, STÖCKEL D. An overview of nitinol medical applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 273: 149-160.
- [3] 杨超, 廖雨欣, 卢海洲, 等. NiTi 形状记忆合金的功能特性及其应用发展[J]. 材料工程, 2024, 52(2): 60-77.
YANG C, LIAO Y X, LU H Z, et al. Functional properties of NiTi shape memory alloys and their application development[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 60-77.
- [4] JANI J M, LEARY M, SUBIC A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. Materials & Design, 2014, 56: 1078-1113.
- [5] LETAIEF E W, HASSINE T, GAMAOUN F. Tensile behav-

- ior of superelastic NiTi alloys charged with hydrogen under applied strain [J]. *Materials Science and Technology*, 2017, 33 (13): 1533-1538.
- [6] ASAOKA K, YOKOYAMA K, NAGUMO M. Hydrogen embrittlement of nickel-titanium alloy in biological environment [J]. *Metallurgical Materials Transactions A*, 2002, 33: 495-501.
- [7] SUN F, JORDAN L, SILVA A, et al. Revisiting the effects of low-concentration hydrogen in NiTi self-expandable stents [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2021, 118: 111405.
- [8] WADDELL A M, PUNCH J, STAFFORD J, et al. On the hydrodynamic characterization of a passive shape memory alloy valve [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 75: 731-737.
- [9] YOKOYAMA K I, KANEKO K, MORIYAMA K, et al. Hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy in fluoride solution [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2003, 65 (2): 182-187.
- [10] 成艳, 蔡伟, 赵连城. Cl^- 浓度和 pH 值对 TiNi 合金腐蚀行为和 Ni 离子析出的影响 [J]. *材料工程*, 2003(9): 37-40.
CHENG Y, CAI W, ZHAO L C. Effects of Cl^- concentration and pH on corrosion behaviour and Ni release of TiNi alloy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2003(9): 37-40.
- [11] HOLEC D, FRIÁK M, DLOUHÝ A, et al. *Ab initio* study of point defects in NiTi-based alloys [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(1): 014110.
- [12] YOKOYAMA K I, WATABE S, HAMADA K, et al. Susceptibility to delayed fracture of Ni-Ti superelastic alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 341(1): 91-97.
- [13] HAYASHI R, YOKOYAMA K I. Characterization of hydrogen thermal desorption behavior and enhancement of hydrogen embrittlement in Ni-Ti superelastic alloy induced by cathodic hydrogen charging in the presence of chloride ions [J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2023, 9: 520-530.
- [14] TOMITA M, YOKOYAMA K I, SAKAI J I. Effects of potential, temperature and pH on hydrogen absorption and thermal desorption behaviors of Ni-Ti superelastic alloy in 0.9% NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(7): 2061-2069.
- [15] YOKOYAMA K I, TOMITA M, ASAOKA K, et al. Hydrogen absorption and thermal desorption behaviors of Ni-Ti superelastic alloy subjected to sustained tensile-straining test with hydrogen charging [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(5): 393-396.
- [16] YOKOYAMA K I, TOMITA M, SAKAI J I. Hydrogen embrittlement behavior induced by dynamic martensite transformation of Ni-Ti superelastic alloy [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57 (6): 1875-1885.
- [17] SCHMIDT R, SCHLERETH M, WIPF H, et al. Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1989, 1(14): 2473-2482.
- [18] BATURIN A, LOTKOV A, GRISHKOV V, et al. The effect of hydrogen on martensite transformations and the state of hydrogen atoms in binary TiNi-based alloy with different grain sizes [J]. *Materials*, 2019, 12(23): 3956.
- [19] ZUO S G, JIN M J, CHEN D, et al. Origin of the anelastic behavior in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 108: 113-116.
- [20] HE J Y, GAO K W, SU Y J, et al. The effect of hydride and martensite on the fracture toughness of TiNi shape memory alloy [J]. *Smart Materials and Structures*, 2004, 13(2): N24-N28.
- [21] ZHU X, LI W, HSU T Y, et al. Improved resistance to hydrogen embrittlement in a high-strength steel by quenching-partitioning-tempering treatment [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 97: 21-24.
- [22] ZHU X, LI W, ZHAO H S, et al. Hydrogen trapping sites and hydrogen-induced cracking in high strength quenching & partitioning (Q&P) treated steel [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(24): 13031-13040.
- [23] TAKAHASHI J, KAWAKAMI K, OTSUKA H, et al. Atom probe analysis of titanium hydride precipitates [J]. *Ultramicroscopy*, 2009, 109(5): 568-573.
- [24] CHANG Y H, BREEN A J, TARZIMOGHADAM Z, et al. Characterizing solute hydrogen and hydrides in pure and alloyed titanium at the atomic scale [J]. *Acta Materialia*, 2018, 150: 273-280.
- [25] YAN F K, MOUTON I, STEPHENSON L T, et al. Atomic-scale investigation of hydrogen distribution in a TiMo alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 321-325.
- [26] OGAWA T, YOKOZAWA E, ODA T, et al. Hydrogen embrittlement behavior of Ni-Ti shape memory alloy with different microstructures in acidic fluoride solution [J]. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 2015, 10 (1): 1-10.
- [27] YOKOYAMA K I, HAMADA K, ASAOKA K. Fracture analysis of hydrogen-charged nickel-titanium superelastic alloy [J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(1): 141-144.
- [28] LI Z X, XIAO F, LIANG X, et al. Effect of hydrogen doping on stress-induced martensitic transformation in a Ti-Ni shape memory alloy [J]. *Metallurgical Materials Transactions A*, 2019, 50: 3033-3037.
- [29] LEE J, PARK C, PARK H, et al. Effective hydrogen diffusion coefficient for CoCrFeMnNi high-entropy alloy and microstructural behaviors after hydrogen permeation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(16): 10227-10232.
- [30] ZHOU P W, LI W, ZHAO H S, et al. Role of microstructure on electrochemical hydrogen permeation properties in advanced high strength steels [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(24): 10905-10914.
- [31] YOKOYAMA K I, HAMADA K, MORIYAMA K, et al. Degradation and fracture of Ni-Ti superelastic wire in an oral cavity [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(16): 2257-2262.
- [32] GAMAOUN F, LTAIEF M, BOURAOU T, et al. Effect of hydrogen on the tensile strength of aged Ni-Ti superelastic alloy [J]. *Journal of Intelligent Material Systems Structures*, 2011, 22 (17): 2053-2059.
- [33] DUERIG T, SHELLEY O, MADAMBA D, et al. A practitioner's perspective of hydrogen in Ni-Ti alloys [J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2019, 5(3): 235-248.
- [34] FAN G, ZHOU Y, OTSUKA K, et al. Effects of frequency,

- composition, hydrogen and twin boundary density on the internal friction of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(19): 5221-5229.
- [35] FANG L, OTSUKA K, REN X B, et al. Twofold role of dislocations in the relaxation behavior of Ti-Ni martensite[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(3): 632-641.
- [36] ZUO S G, JIN M J, SONG Y W, et al. B19-phase transition and related tensile properties of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ shape memory alloy doped with hydrogen[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2016, 27(18): 2517-2523.
- [37] 李云飞, 陈成, 曾祥国. NiTi 合金的相变-塑性统一本构模型与数值算法[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(1): 26-32.
- LI Y F, CHEN C, ZENG X G. Unified constitutive model and numerical implementation of NiTi alloy involving phase transformation and plasticity[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(1): 26-32.
- [38] LETAIEF W E, FATHALLAH A, HASSINE T, et al. Finite element analysis of hydrogen effects on superelastic NiTi shape memory alloys: orthodontic application[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2018, 29(16): 3188-3198.
- [39] SAITO T, YOKOYAMA T, TAKASAKI A. Hydrogenation of TiNi shape memory alloy produced by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(Suppl): 779-781.
- [40] JIANG H M, YU C, KAN Q, et al. Effect of hydrogen on super-elastic behavior of NiTi shape memory alloy wires: experimental observation and diffusional-mechanically coupled constitutive model[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2022, 132: 105276.
- [41] YU C, JIANG H M, SONG D, et al. A multi-scale diffusional-mechanically coupled model for super-elastic NiTi shape memory alloy wires in hydrogen-rich environment[J]. *International Journal of Plasticity*, 2023, 165: 103614.
- [42] 姜晗, 于超, 康国政. 富氢环境下镍钛形状记忆合金弹簧变形行为的实验和理论研究[J]. *力学学报*, 2024, 56(2): 422-432.
- JIANG H, YU C, KANG G Z. Experimental and theoretical study of the deformation behaviors for NiTi shape memory alloy springs under hydrogen-rich environment[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2024, 56(2): 422-432.
- [43] AKAMINE H, KALBEKOV A, HIGASHIZONO T, et al. Hydrogen-induced phase with martensitic-like characteristics in Ti-Ni shape memory alloys[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2023, 965: 171470.
- [44] DAMIANI C, PELEGRINA J, AHLERS M. Hydrogen in Ti-Ni-Cu and Cu-Zn-Al shape memory alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 284(1): 243-250.
- [45] MAZZOLAI G, BISCARINI A, COLUZZI B, et al. Diffusion of hydrogen in the $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}$ shape memory alloy[J]. *Solid State Phenomena*, 2006, 115: 51-56.
- [46] RUNCIMAN A, CHEN K C, PELTON A R, et al. Effects of hydrogen on the phases and transition temperatures of NiTi[C]// *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*. California: American Society for Microbiology, 2006:185-196.
- [47] RAVARI B K, NISHIDA M. *In situ* SEM studies of the transformation sequence of multistage martensitic transformations in aged Ti-50.8 at.% Ni alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2013, 93(18): 2279-2296.
- [48] RAVARI B K, KIZAKIBARU N, NISHIDA M. Quantitative microstructure analyses upon multistage martensitic transformation in an aged Ti-50.8 at.% Ni alloy[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2013, 577(Suppl): 268-273.
- [49] RAVARI B K, FARJAMI S, NISHIDA M. Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti-Ni alloys[J]. *Acta Materialia*, 2014, 69: 17-29.
- [50] OHBA T, YANAGITA F, MITSUKA M, et al. Rietveld analyses on hydrogenated TiNi shape memory alloy and multiple-stage transformation[J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(5): 798-801.
- [51] KUBĚNOVÁ M, ZÁLEŠÁK J, ČERMÁK J, et al. Impact of hydrogen-assisted heat treatments on microstructure and transformation path in a Ni-rich NiTi shape memory alloy[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2013, 577: S287-S290.
- [52] SOEJIMA Y, MOTOMURA S, MITSUHARA M, et al. *In situ* scanning electron microscopy study of the thermoelastic martensitic transformation in Ti-Ni shape memory alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 103: 352-360.
- [53] BISCARINI A, CAMPANELLA R, COLUZZI B, et al. Martensitic transitions and mechanical spectroscopy of $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ alloy containing hydrogen[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(18): 4525-4533.
- [54] SAKAGUCHI T, UEURA T, KOGO Y, et al. Effect of hydrogen on damping capacity of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloy[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(6): 1306-1310.
- [55] UEURA T, SAKAGUCHI T, IGATA N, et al. Internal friction of hydrogenated Ti(Ni, Cu) shape memory alloys[J]. *Key Engineering Materials*, 2006, 319: 39-44.
- [56] FANG L, ZHOU Y M, OTSUKA K, et al. Ultrahigh damping in R-phase state of Ti-Ni-Fe alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(16): 161902.
- [57] JIN M J, SONG Y W, WANG X D, et al. Ultrahigh damping capacity achieved by modulating R phase in $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$ shape memory alloy wires[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 183: 102-106.
- [58] FANG L, LI Z Q, ZHANG D, et al. The overlooked hydrogen effect in Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2011, 687: 533-538.
- [59] ZHU J H, LIU C T. Environmental effects in NiTi-based alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(1): 55-60.
- [60] 王盖世, 左舜贵, 曹军, 等. Ti-Ni 超合金 B2 相与 R 相的氢脆敏感性比较研究[J]. *金属功能材料*, 2022, 29(5): 10-17.
- WANG G S, ZUO S G, CAO J, et al. Comparative study on hydrogen embrittlement susceptibility of B2 phase and R phase in Ti-Ni superelastic alloys[J]. *Metallic Functional Materials*, 2022, 29(5): 10-17.
- [61] YOKOYAMA K I, EGUCHI T, ASAOKA K, et al. Effect of constituent phase of Ni-Ti shape memory alloy on susceptibility

- to hydrogen embrittlement[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 374(1): 177-183.
- [62] YOKOYAMA K I, OGAWA T, TAKASHIMA K, et al. Hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy aged at room temperature after hydrogen charging[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 466(1): 106-113.
- [63] ZHU J H, LIU C T, CHEN C H. Effect of iron additions on environmental embrittlement of NiTi-base alloys[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(7): 859-868.
- [64] ASAOKA T. Superelastic properties of Ti-Ni-Cu alloy under mild hydrogen absorbing condition[J]. *Journal de Physique IV*, 1995, 5: 723-728.
- [65] LI X F, MA X F, ZHANG J, et al. Review of hydrogen embrittlement in metals: hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 33: 759-773.
- [66] JIA G W, LEI M Y, LI M Y, et al. Hydrogen embrittlement in hydrogen-blended natural gas transportation systems: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(82): 32137-32157.
- [67] YOKOYAMA K I, KANEKO K, OGAWA T, et al. Hydrogen embrittlement of work-hardened Ni-Ti alloy in fluoride solutions[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(1): 101-108.
- [68] ZHU Y Q, SONG W, WANG H B, et al. Advances in reducing hydrogen effect of pipeline steels on hydrogen-blended natural gas transportation: a systematic review of mitigation strategies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 189: 113950.
- [69] WANG Z, LU H F, CAI J, et al. Improvement mechanism in stress corrosion resistance of the X70 pipeline steel in hydrogen sulfide solution by massive laser shock peening treatment[J]. *Corrosion Science*, 2022, 201: 110293.
- [70] 熊良银, 刘实, 王隆保, 等. Nb-Ti-Ni 合金的显微组织与氢渗透性能[J]. *金属学报*, 2008, 44(7): 781-785.
- XIONG L Y, LIU S, WANG L B, et al. Microstructure and hydrogen permeation characteristics of Nb-Ti-Ni alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(7): 781-785.
- [71] HASHI K, ISHIKAWA K, MATSUDA T, et al. Hydrogen permeation characteristics of (V, Ta)-Ti-Ni alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404: 273-278.
- [72] YOKOYAMA K I, YAZAKI Y, SAKAI J I. Inhibition of hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy in acid fluoride solution by hydrogen peroxide addition[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2011, 98A(3): 404-411.
- [73] YOKOYAMA K I, HIRATA Y, INABA T, et al. Inhibition of localized corrosion of Ni-Ti superelastic alloy in NaCl solution by hydrogen charging[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 639: 365-372.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金-国际(地区)合作与交流项目(52211530096)
- 收稿日期:**2023-11-13;**修订日期:**2024-03-11
- 通讯作者:**左舜贵(1985—),男,讲师,博士,研究方向为形状记忆智能材料与器件,联系地址:上海市松江区龙腾路333号上海工程技术大学材料科学与工程学院(201620),E-mail:shungui@sues.edu.cn
- (本文责编:高 磊)