

**ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛИДА ТИТАНА И СОСТОЯНИЯ ЕГО
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ**

П.В. Абрамова, А.В. Коршунов, А.И. Лотков, О.А. Кашин

Научный руководитель: д.х.н., доцент А.В. Коршунов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: bozhkopv@tpu.ru

**INFLUENCE OF NITINOL STRUCTURE AND ITS SURFACE LAYER STATE ON THE
PARAMETERS OF OXIDATION WHEN HEATED IN AIR**

P.V. Abramova, A.V. Korshunov, A.I. Lotkov, O.A. Kashin

Scientific Supervisor: Associate Professor, DrSc A.V. Korshunov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: bozhkopv@tpu.ru

***Abstract.** The influence of composition and structure of the surface layer of nitinol TiNi on the oxidation process under isothermal heating in air is studied. It is shown that the transition from coarse-grained TiNi ($d = 20...40 \mu\text{m}$) to submicrocrystalline ($d = 0.6 \mu\text{m}$) structure leads to increased thermal stability under isothermal heating due to the formation of more dense protective nanocrystalline oxide layer enhancing diffusion limits the process. It is established that the surface modification of TiNi with silicon ions leads to increase in heat resistance of the sample at temperatures less than 500 °C.*

Введение. Наноструктурирование металлических материалов приводит к существенному улучшению их физико-механических характеристик (повышение микротвердости, возрастание пределов прочности и текучести, понижение уровня деформации до разрушения) по сравнению с крупнозернистыми материалами [1–2]. Термическая обработка никелида титана в интервале температур 300...600 °C также приводит к улучшению физико-механических характеристик [3]. Изделия из сплавов на основе никелида титана широко используют при повышенных температурах [4], поэтому большое значение как для решения вопросов практического применения никелида титана, так и для развития фундаментальной физико-химии твердого тела имеет установление характера влияния объемной структуры (размеров структурных единиц) этого сплава на его термическую стабильность.

Материалы и методы исследования. В работе использовали сплавы никелида титана $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ (далее $TiNi$) и сплав $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ (далее $TiNiFe$) с крупнозернистой структурой. Для получения субмикроструктурной (СМК) структуры прутки $TiNi$ и $TiNiFe$ подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) с углом 90° и числом проходов 1...3. Поверхность КЗ образцов подвергали механическому шлифованию (МШ), химическому травлению и электролитическому полированию (ЭП). Обработку поверхности КЗ образцов $TiNi$ кремнием (Si) осуществляли двумя способами: ионно-лучевой [5] и плазменно-иммерсионной ионной имплантацией (ПИИМ) [6].

Параметры процесса окисления при нагревании в атмосфере сухого воздуха определяли методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора SDT Q 600. Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием профилометрии (New-View 5000), оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), Оже-спектрометрии (Шхуна-2), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором). Для изучения фазового состава образцов применяли метод рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD 6000).

Результаты исследования. В условиях РКУП из КЗ образца $TiNiFe$ ($d_{cp}=30$ мкм) были получены 2 образца $TiNiFe$ с СМК-1 ($d_{cp}=0,6$ мкм) и СМК-2 ($d_{cp}=0,25$ мкм) структурой. В условиях обработки поверхности в объемной плазме по различным режимам получены два образца $TiNi$: первый с покрытием из чистого кремния, толщиной 300 нм и второй без формирования покрытия.

Влияние объемной структуры на процесс окисления. Анализ полученных кинетических зависимостей показал, что при нагревании образцов $TiNiFe$ в интервале температур 500–550 °С с уменьшением размеров зеренной структуры наблюдается увеличение скорости прироста массы, а при дальнейшем увеличении температуры выше 600 °С наблюдается противоположная зависимость.

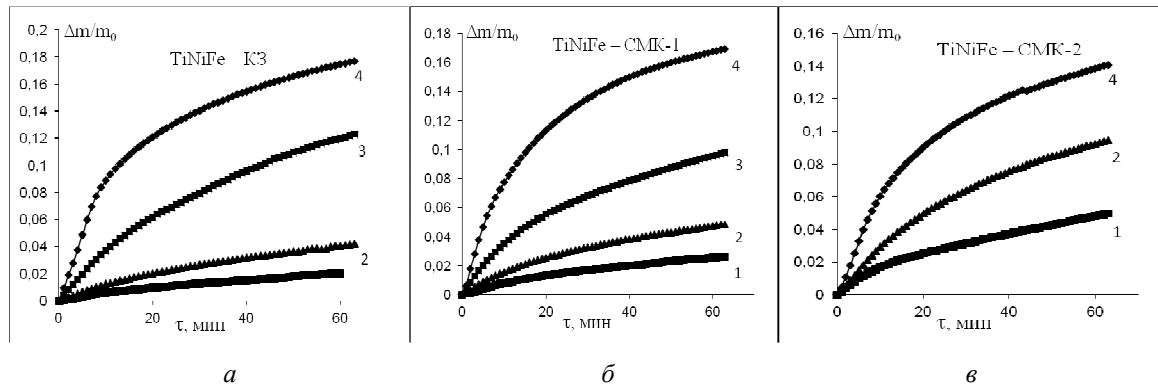


Рис. 1. Зависимости прироста массы порошкообразных образцов $TiNiFe$: а - КЗ, б - СМК-1 и в - СМК-2 от времени при температурах: 1) 500; 2) 550; 3) 600; 4) 650 °С ($m_0 = 10$ мг, $v_{возд} = 100$ мл/мин)

Таблица 1

Кинетические параметры процесса окисления порошкообразных образцов $TiNi$ и $TiNiFe$ в изотермических условиях ($m_0=10$ мг, $v_{возд}=100$ мл/мин)

Образец	Средний размер зерен, мкм	$t, ^\circ C$				$E_a,$ кДж/моль
		500	550	600	650	
$TiNi$ КЗ	100	0,01	0,04	0,1	0,3	130±5
$TiNiFe$ КЗ	30	0,009	0,03	0,3	0,5	195±5
$TiNiFe$ СМК-1	0,6	0,01	0,04	0,2	0,7	167±5
$TiNiFe$ СМК-2	0,25	-	0,04	0,2	0,5	192±5

окисления при $t \geq 600$ °С, при этом эффективная энергия активации E_a процесса возрастает (табл. 1). Наблюдаемая закономерность связана с образованием более плотных мелкокристаллических оксидных

Из анализа полученных кинетических данных процесса окисления образцов сплава (табл. 1) следует, что уменьшение среднего размера элементов зеренной структуры сплава способствует понижению скорости

слоев на поверхности сплава с мелкозернистой структурой, обуславливающих увеличение диффузионных ограничений процесса окисления.

Влияние способа обработки поверхности никелида титана на термическую стойкость к окислению.

Установлено, что при обработке TiNi пучками ионов кремния при $t < 500$ °C устойчивость поверхности к формированию рыхлого оксидного слоя существенно выше, чем для ЭП образца. Уменьшение размеров зерен при переходе от КЗ к СМК структуре сплава приводит к формированию оксидных слоев большей толщины с пониженным содержанием Ni за счет преимущественного образования оксида Ti (рутил).

При температуре 700 °C и выдержке 1 ч в поверхностном слое ЭП и модифицированного ИИ образцов TiNi происходит увеличение содержания кислорода и титана, и уменьшение доли никеля. При данной температуре образцы обладают близкой устойчивостью к окислению. Для образцов TiNi с кремниевым покрытием, которое сформировано в объемной плазме происходит отслаивание и растрескивание покрытия, сопровождающееся значительным увеличением доли никеля в поверхностном слое. Для образцов TiNi, обработанных в объемной плазме без формирования покрытия характерно формирование плотного оксидного слоя, преимущественно состоящего из рутила.

Заключение. Таким образом, модифицирование поверхности *TiNi* кремнием с использованием методов ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной обработки способствует повышению термической устойчивости сплава к окислению в области температур $t < 500$ °C, предотвращает деструкцию поверхностного слоя за счет снижения скорости диффузионного перераспределения *Ti:Ni* в приповерхностных слоях сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pushin V.G. Kourov N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory TiNi-TiFe alloy // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – V. 73. – P. 1027–1029.
2. Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., Lotkov A.I., Pushin V.G., Bakach G.P., Gunderov D.V., Dyupin A.P., Kuranova N.N. On the Nature of Anomalously High Plasticity of High-Strength Titanium Nickelide Alloys with Shape-Memory Effects: II. Mechanisms of Plastic Deformation upon Isothermal Loading // Phys. Met. & Metallography. – 2009. – V. 107. – P. 298–311.
3. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: МИЦ, 2006. – 296 с
4. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
5. Абрамова П.В., Коршунов А.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Мейснер С.Н., Батурин А.А., Копылов В.И., Семин В.О. Влияние структуры никелида титана на особенности процесса окисления при нагревании и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах // Известия Томского политехнического университета – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 88–95.
6. Коршунов А.В., Лотков А.И., Кашин О.А., Абрамова П.В., Борисов Д.П. Влияние модифицирования поверхностных слоев никелида титана кремнием в условиях плазменно-иммерсионной обработки на его коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 9. – С. 114–123.