

УДК 546.82:546.74:54-19:546.28:66.088:620.193

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛИДА ТИТАНА НА ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ И НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

П.В. Абрамова, А.В. Коршунов, А.И. Лотков*, Л.Л. Мейснер*,
С.Н. Мейснер*, А.А. Батулин*, В.И. Копылов**, В.О. Семин***

Томский политехнический университет

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

**Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск

***Томский государственный университет

E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием методов дифференциального термического анализа и вольтамперометрии исследовано влияние размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплавов на основе никелида титана $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ и $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ на закономерности процессов их окисления при нагревании в воздухе и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах (0,9 %-й раствор NaCl, искусственная морская вода). Сплав с субмикроструктурной структурой получен в условиях равноканального углового прессования в 1–3 прохода, минимальный средний размер зерен/субзерен достигал 0,25 мкм. Показано, что уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры приводит к уменьшению термической устойчивости сплава к окислению, проявляющемуся в понижении температуры начала окисления, температур достижения максимальной скорости процесса и полного окисления. Коррозионная стойкость при применении электрополирования и ионно-лучевой обработки поверхности в большей степени определяется состоянием поверхности, а не объемной структурой сплава. При использовании механического шлифования легированный железом сплав с субмикроструктурной структурой более устойчив к коррозии, чем нелегированный TiNi с крупнозернистой структурой.

Ключевые слова:

Никелид титана, равноканальное угловое прессование, субмикроструктурная структура, окисление, коррозия.

Введение

Никелид титана TiNi и двойные сплавы на его основе обладают ценными механическими и физико-химическими свойствами (термическая память формы, сверхэластичность, биосовместимость, высокая коррозионная стойкость) и используются в качестве функциональных и конструкционных материалов [1–3]. Создание новых материалов зачастую связано с необходимостью миниатюризации изделий из них, что требует повышения прочностных характеристик материала при возрастающих удельных нагрузках, увеличения устойчивости его структуры к изменению температуры и к воздействию окисляющих сред в условиях эксплуатации. В этом отношении перспективным является перевод крупнозернистой (КЗ) структуры металлов и сплавов в субмикроструктурную (СМК) структуру в условиях интенсивной пластической деформации, что позволяет существенно повысить прочность при сохранении удовлетворительной пластичности материалов [4, 5].

Несмотря на большое число работ, посвященных получению никелида титана с СМК структурой с использованием различных режимов интенсивной пластической деформации и изучению влияния структуры сплава на его физико-механические свойства [4, 5], данные о коррозионной устойчивости сплава с СМК структурой и закономерностях протекания процесса окисления при нагревании немногочисленны [6]. Из результатов изучения электрохимического поведения TiNi с объемной СМК структурой [6] следует, что при высоких положительных потенциалах ($E > 2$ В) в за-

висимости от типа электролита может проявляться как увеличение, так и уменьшение скорости анодного окисления по сравнению с материалом с крупнозернистой структурой. Большинство работ посвящено исследованию влияния способов обработки поверхности сплава (механические и электрохимические методы, термическое оксидирование, нанесение неорганических и органических покрытий, электронно- и ионно-лучевая обработка) на его коррозионную стойкость в биологических средах [7–15]. Влияние объемной структуры TiNi на скорость окисления сплава при нагревании практически не изучено. В связи с этим целью работы являлось установление влияния размеров элементов зеренно-субзеренной структуры TiNi на параметры процесса окисления при нагревании в воздухе и на коррозионную устойчивость в хлоридсодержащих растворах.

Материалы и методы исследования

В работе использованы сплавы на основе никелида титана $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ (далее TiNi) и $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ (далее TiNi-Fe) в виде пластинок размерами 1,0×14×25 мм. Для получения образцов с объемной мелкозернистой и СМК структурой прутки сплава TiNi-Fe подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП, угол 90°) с числом циклов 1–3. Обработку поверхности образцов проводили путем механического шлифования (МШ) с использованием наждачной бумаги с убывающим размером зерна; химического травления в смеси кислот HNO_3 (65 мас. %): HF (50 мас. %)=3:1 объемных частей (об.ч.) с последующим электро-

литическим полированием (ЭП) в смеси CH_3COOH (97 %): HClO_4 (70 %) = 3:1 об.ч. при $U=30$ В. Поверхность ряда образцов TiNi была модифицирована в условиях ионно-лучевой обработки (установка «ДИАНА-3», $P \approx 10^{-4}$ Па, $U=60$ кВ, $f=50$ Гц, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²) в пучках ионов кремния (TiNi-Si) [15]. В контрольном эксперименте использовали Ti (BT1-0) и Ni (HO) с КЗ и СМК структурой.

Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием оборудования ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН: оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), профилометрии (New-View 5000), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором), Оже-спектроскопии (Шхуна-2, ЦКП НИИЯФ ТПУ). Фазовый состав образцов изучали с использованием рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Cu-K α излучение, НОЦ ТГУ).

Параметры процесса окисления сплавов при нагревании в сухом воздухе определяли при помощи дифференциального термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600 (НАЦ ТПУ). Нагревание навесок ($m_0=5\ldots 10$ мг) образцов в компактном и порошкообразном состоянии проводили до $t=1200$ °С в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью $v_t=10$ К/мин. Объемная скорость потока воздуха $v_{\text{возд}}$ через рабочую зону печи составляла 100 мл/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 10 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 °С.

Влияние структуры сплавов на коррозионную стойкость исследовали с использованием электрохимических методов: циклическая вольтамперометрия с линейной ($w=5\ldots 10$ мВ/с) разверткой потенциалов (ЦВА) и потенциостатическая поляризация (импульсный потенциостат/гальваностат ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором напряжения ПР-8 и компенсационным двухкоординатным потенциометром Н307/1). В эксперименте использовали хлоридсодержащие растворы: физиологический раствор 0,9 % NaCl; искусственная морская вода (NaCl – 27,2; MgCl₂ – 3,8; MgSO₄ – 1,7; K₂SO₄ – 1,3 г/л), деаэрированные путем барботирования азота высокой чистоты. Определение параметров коррозии (стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$, потенциалы пробоя $E_{\text{п}}$ и репассивации $E_{\text{ре}}$, плотность коррозионного тока i) проведено по методикам [16]. Для проведения измерений использовали трехэлектродную термостатируемую ячейку с разделенным электродным пространством; рабочими электродами являлись исследуемые образцы, площадь погруженной в раствор поверхности составляла $1\ldots 1,5$ см², объем раствора – 80 мл. В качестве вспомогательного использован графитовый электрод с площадью поверхности 20 см²; электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод (нас. х.с.э.), относительно которого в работе приведены потенциалы. Поверх-

ность образцов перед проведением измерений обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Растворы готовили с использованием реактивов квалификации «х.ч.», «ч.д.а.» и дистиллированной воды.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с данными РФА и микроскопии образцы TiNi с КЗ структурой при температуре 20...25 °С имеют двухфазный состав: основной является кубическая фаза В2 (ОЦК, тип CsCl), содержание второй фазы Ti₂Ni (ГЦК, тип Ti₂Ni) составляет около 10 об. %. Средний размер зерен $d_{\text{ср}}$ равен 30 мкм. Образцы TiNi-Fe с КЗ структурой являются однофазными и состоят из кубической фазы В2. Средний размер зерен также равен 30 мкм. В результате одного прохода РКУП в сплаве TiNi-Fe формируется неоднородная зеренно-субзеренная структура (СМК-1) с размерами фрагментов 0,1...1,5 мкм, средний размер зерен/субзерен составляет 0,6 мкм. После трех циклов РКУП структура TiNi-Fe (СМК-2) является более однородной, размеры фрагментов составляют 0,05...0,5 мкм, средний размер зерен/субзерен равен 0,25 мкм.

Морфология поверхности образцов TiNi зависит от способа обработки: при применении МШ топография поверхности определяется интенсивностью механического воздействия в процессе обработки, при этом параметр шероховатости может изменяться в широких пределах; при использовании ЭП распределение выпуклых и вогнутых участков носит квазипериодический характер со средними значениями периодов в диапазоне 5...10 мкм, параметр шероховатости составляет 0,02...0,03 мкм; в результате ионно-лучевой обработки происходит разрыхление поверхности, параметр шероховатости увеличивается до 0,04...0,09 мкм.

По данным Оже-спектроскопии состав поверхностного слоя исходных образцов TiNi (МШ) с КЗ структурой характеризуется уменьшением содержания кислорода от 50 до 10 ат. % в относительно узком интервале глубины окисленного слоя 8...10 нм. Использование ЭП приводит к изменению элементного состава поверхностного слоя образцов, что выражается в увеличении соотношения Ti: Ni в направлении от поверхности до глубины 80...100 нм, преобладающим компонентом поверхностной оксидной пленки толщиной ~20 нм, по-видимому, является оксид титана, близкий по составу к TiO₂. Модифицирование поверхности Ti-Ni при воздействии пучками ионов кремния приводит к формированию в приповерхностном слое глубиной 10...80 нм кремнийсодержащего слоя с максимальной концентрацией Si около 30 ат. % на глубине 30...35 нм. Кроме того, в результате ионно-пучковой обработки происходит перераспределение элементов в поверхностном слое, приводящее к существенному уменьшению содержания никеля в поверхностном слое глубиной до 20 нм [12, 15].

Изучение влияния объемной структуры порошкообразных образцов TiNi и TiNi-Fe на параметры процесса окисления при нагревании в воздухе показало, что начало интенсивного окисления ($t_{\text{но}}$) происходит в относительно узком интервале температур 600...700 °C (табл. 1). В ряду образцов «Ti-TiNi-Fe-Ni» происходит понижение величины $t_{\text{но}}$ в интервале 25...80 °C, а также температуры достижения максимальной скорости (v_{max}) процесса окисления до 135 °C (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Параметры процесса окисления порошкообразных образцов TiNi-Fe, Ti и Ni с различной объемной структурой при линейном нагревании в воздухе ($m_0=5$ мг, $v_t=10$ К/мин, $v_{\text{возд}}=100$ мл/мин)

Образец	Структура	$t_{\text{но}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{max}}, \text{мин}^{-1}$	$m_{\text{max}}/m_0, \%$
TiNi-Fe	КЗ	635	830	0,016	140
	СМК	610	765	0,018	139
Ti (BT1-0)	КЗ	690	900	0,037	163
	СМК	670	875	0,032	165
Ni (HO)	КЗ	535	1100	0,006	126
	СМК	600	760	0,002	125

Уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры влияет на величины v_{max} и прирост массы (m_{max}/m_0) металлов и сплава неоднозначно: максимальная скорость окисления Ti и Ni при переходе от КЗ к СМК структуре уменьшается, прирост массы за счет окисления возрастает, тогда как для сплава эти величины изменяются противоположным образом (табл. 1). По-видимому, возрастание скорости окисления сплава связано с формированием менее плотных многофазных оксидных слоев вследствие различия структуры оксидов Ti и Ni. Увеличение реакционной способности сплава с СМК структурой также проявляется в сужении температурного интервала протекания процесса (рис. 1). Характер изменения скорости окисления образцов с различной структурой в ряду «Ti-TiNi-Fe-Ni» согласуется с уменьшением величин m_{max}/m_0 (табл. 1). Таким образом, уменьшение размеров структурных единиц исследованных образцов TiNi приводит к понижению термической устойчивости к окислению по сравнению с материалами с КЗ структурой, что проявляется в понижении температуры начала окисления, температур достижения максимальной скорости процесса и полного окисления.

Из результатов электрохимических исследований следует, что в среде хлоридсодержащих растворов (0,9 % NaCl, искусственная морская вода) коррозионная стойкость TiNi в большей степени определяется состоянием поверхностных слоев материала, а не его объемной структурой. Стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$ (потенциал коррозии) механически шлифованных образцов TiNi с КЗ структурой в этих растворах принимает значения $-(0,35...0,45)$ В, близкие к $E_{\text{ст}}$ титана с КЗ структурой [17]. Для образцов TiNi ЭП, а также TiNi-Si, поверхность которых обработана с использованием ионных пучков, наблюдается смещение $E_{\text{ст}}$ в

область более положительных значений $-(0,02...0,1)$ В. Для TiNi-Fe (МШ) с СМК структурой характерны значения $E_{\text{ст}}$ в интервале $-(0,25...0,1)$ В. Смещение $E_{\text{ст}}$ образцов, химический состав поверхности которых изменился (по сравнению с составом в объеме сплава) в результате предварительной электрохимической и ионно-лучевой обработки, в направлении положительных потенциалов свидетельствует о возрастании коррозионной стойкости за счет формирования пассивирующего оксидного слоя большей толщины. Кроме того, применение этих методов обработки поверхности образцов TiNi приводит к уменьшению содержания никеля в поверхностных слоях толщиной до 80...100 нм. Вследствие этого поверхность таких образцов покрыта тонкой пленкой оксидов титана, повышающих устойчивость сплава в среде растворов. Аналогичное изменение $E_{\text{ст}}$ для образцов TiNi-Fe с СМК структурой также может быть связано с увеличением скорости окисления поверхностных слоев сплава за счет повышения диффузионной проницаемости мелкозернистой структуры с большой долей межзеренных границ. Вследствие этого на поверхности формируется оксидный слой большей толщины, чем на поверхности сплава с КЗ структурой, что приводит к повышению коррозионной устойчивости.

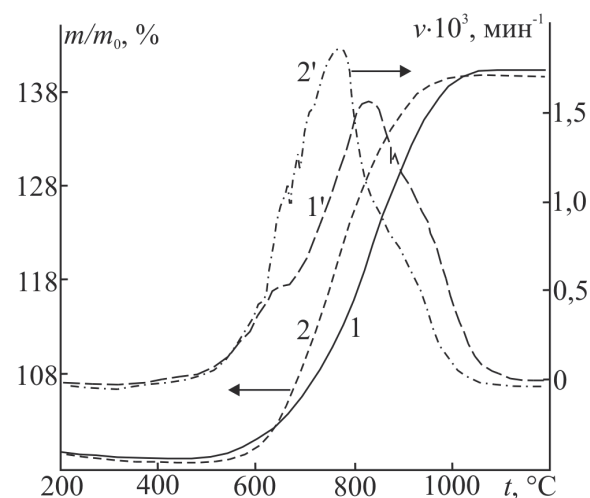


Рис. 1. ТГ-(1, 2) и ДТГ-зависимости (1', 2') при линейном нагревании порошкообразных образцов TiNi (1, 1') с крупнозернистой ($d_{\text{ср}}=30$ мкм) и TiNi-Fe (2, 2') с субмикрокристаллической ($d_{\text{ср}}=0,6$ мкм) структурой в воздухе ($m_0=5$ мг, $v_t=10$ К/мин, $v_{\text{возд}}=100$ мл/мин)

Изменение состояния поверхностного слоя TiNi и TiNi-Fe с различной объемной структурой во времени в среде растворов изучено с использованием циклической вольтамперометрии. Из результатов ЦВА следует, что для механически шлифованного TiNi с КЗ структурой пассивирование сплава достигается в интервале потенциалов $E \approx -0,4...0,0$ В (рис. 4). Дальнейшее повышение потенциала электрода приводит к пробое пассивирующей оксидной пленки при $E_{\text{п}}=0,25$ В и к локальному анодному растворению (питтинг). Регистрация катодных вольтамперограмм после достижения $E=1,0$ В по-

звояет определить потенциал репассивации $E_{ре}$, равный $-0,05$ В. В интервале $E=-(0,5...1,0)$ В на катодном участке ЦВА фиксируется широкий максимум при $E_{max}=-0,9$ В тока восстановления окисленных форм никеля, образующихся в условиях анодной поляризации (рис. 2).

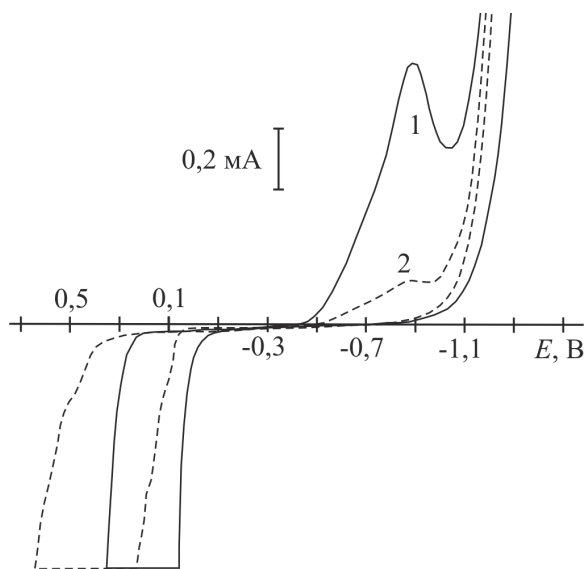


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов из TiNi с крупнозернистой структурой ($d_p=30$ мкм) в 0,9 %-м растворе NaCl ($t=23$ °C, атмосфера N_2 , $E_{нач}=-1,5$ В, $w=10$ мВ/с): 1) механически шлифованный образец; 2) повторная регистрация без обновления поверхности образца

При повторной регистрации ЦВА без обновления поверхности TiNi параметры электродных процессов изменяются: потенциалы E_n и $E_{ре}$ принимают более положительные значения, интервал потенциалов пассивирования возрастает, величина катодного тока при $E_{max}=-0,9$ В уменьшается (рис. 2). В аналогичных условиях потенциал пробы для TiNi-Si достигает 0,95 В [15]. Отмеченные изменения электрохимических параметров при многократном циклическом изменении потенциала электрода свидетельствуют об уменьшении содержания никеля в поверхностном слое TiNi за счет селективного удаления Ni (II) в объем раствора в процессе анодного окисления. При этом происходит возрастание доли титана в поверхностном слое сплава, пассивирующие оксидные слои приобретают большую устойчивость к образованию пассива.

С целью обоснования влияния состава поверхностного оксидного слоя TiNi на особенности пассивирования проведено исследование электрохимических характеристик образца TiNi, поверхность которого была предварительно обработана путем электролитической полировки, а затем поверхностный слой был удален путем механического шлифования. Из анализа ЦВА (рис. 3) следует, что для электрополированного образца TiNi характерны более высокие значения E_n и $E_{ре}$ (0,5 и 0,05 В, соответственно). После механического

удаления поверхностного слоя значения E_n и $E_{ре}$ понижаются до 0,25 и $-0,1$ В, соответственно. При этом на катодном участке ЦВА фиксируется максимум катодного тока при $E_{max}=-0,9$ В, характерный для TiNi с КЗ структурой, поверхность которого была обработана только с использованием МШ (рис. 2, 3).

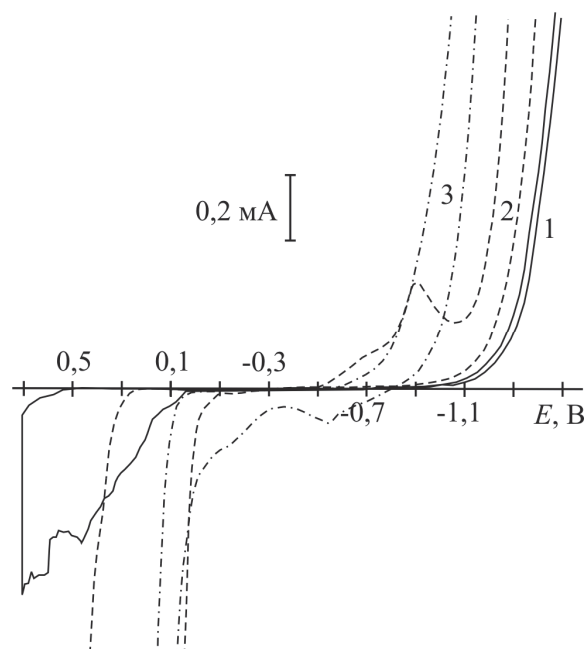


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электродов из TiNi (1, 2) и Ni (3) с крупнозернистой структурой в искусственной морской воде ($t=23$ °C, атмосфера N_2 , $E_{нач}=-1,5$ В, $w=10$ мВ/с): 1) образец TiNi с поверхностью, обработанной с использованием электрополировки; 2) тот же образец после механического удаления поверхностного (0,1...0,3 мм) слоя; 3) Ni (МШ)

Для подтверждения природы максимума катодного тока при $E_{max}=-0,9$ В были зарегистрированы ЦВА Ni (МШ) с КЗ структурой при прочих равных условиях. В исследуемых растворах для Ni характерен интервал потенциалов пассивного состояния $E \approx -0,7...0,0$ В, близкий к таковому для TiNi с КЗ структурой (рис. 2). При $E=-0,52$ В на анодном участке ЦВА фиксируется максимум тока окисления никеля с образованием пассивирующего оксидного слоя, который при возрастании потенциала электрода подвергается пробою при $E_n \approx 0,0$ В с последующим анодным растворением металла при более высоких потенциалах (рис. 3). На катодном участке ЦВА Ni при $E_{max}=-0,9$ В фиксируется значительное возрастание катодного тока, что свидетельствует о протекании процесса восстановления окисленных форм никеля (ионов, оксидно-гидроксидной плёнки), образующихся в условиях поляризации Ni при положительных потенциалах (рис. 3). Следовательно, при механическом удалении слоя толщиной $\sim 0,1...0,3$ мм с поверхности TiNi (ЭП), соотношение Ti: Ni в котором значительно выше, чем в объёме сплава за счет селективного удаления никеля в условиях электро-

полирования, доля никеля в приповерхностных слоях существенно возрастает. Характеристики процесса коррозии при этом приближаются к таковым для TiNi (МШ) с КЗ структурой.

Таким образом, в результате применения ЭП в поверхностном слое TiNi происходит существенное уменьшение содержания никеля. В результате этого пассивирующие слои на поверхности сплава за счет увеличения в их составе доли оксидов титана обладают более выраженной защитной функцией по сравнению с образцами TiNi, поверхность которых обработана только при помощи механических методов. При этом увеличение коррозионной устойчивости выражается в возрастании потенциалов пробоя и репассивации; увеличении интервала потенциалов пассивного состояния сплава; существенном снижении количества никеля, выделяемого в раствор при анодном окислении.

Переход от КЗ к СМК объемной структуре TiNi-Fe, поверхность которого была обработана с использованием МШ, приводит к изменению электрохимических характеристик сплава по сравнению с образцом TiNi с КЗ структурой. Для исходного образца TiNi-Fe с КЗ структурой ($d_{\text{ср}}=30$ мкм) и образца с СМК-1 структурой ($d_{\text{ср}}=0,6$ мкм) величины $E_{\text{ц}}$ и $E_{\text{ре}}$ практически не отличаются и составляют 0,4 и 0,1 В, соответственно (рис. 4). Эти значения близки к $E_{\text{ц}}$ и $E_{\text{ре}}$ образца TiNi с КЗ структурой с частично запассивированной поверхностью после наложения одного цикла потенциалов в интервале $-1,5 \dots 1,0$ В. (рис. 2). Несмотря на близкие значения потенциалов, окисление КЗ и СМК-1 образцов при равных условиях ЦВА протекает с различной интенсивностью: из анализа катодных участков ЦВА (рис. 4, 1, 2) следует, что поверхностный слой сплава с СМК-1 структурой содержит большую долю никеля (максимум тока восстановления при $E_{\text{max}}=-0,95$ В), чем исходный образец с КЗ структурой. Уменьшение размеров зерен/субзерен сплава при переходе к образцу TiNi-Fe с СМК-2 структурой ($d_{\text{ср}}=0,25$ мкм) приводит к существенному изменению параметров анодного окисления: значения потенциалов $E_{\text{ц}}$ и $E_{\text{ре}}$ для этого образца практически совпадают и равны $\approx 0,1$ В (рис. 4). Величина тока восстановления на катодном участке при $E_{\text{max}}=-0,95$ В существенно больше, чем для КЗ и СМК-1 образцов (рис. 4).

Из результатов ЦВА следует, что уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплава TiNi-Fe при переходе от микронного к субмикронному диапазону приводит к уменьшению устойчивости поверхностных пассивирующих слоев к пробоя при положительных потенциалах и, следовательно, к уменьшению коррозионной стойкости в хлоридсодержащих средах. По всей видимости, увеличение степени деформации при получении образцов с СМК-2 структурой (3 прохода РКУП) приводит к получению структуры с большой долей межзеренных границ, а также, возможно, микротрещин, обуславливающих уменьшение защитной функции пассивирующих

оксидных слоев за счет развития фронта коррозионного разрушения по границам. Вследствие этого при пассивировании формируется менее плотный, чем в случае образцов с КЗ структурой, оксидный слой с менее выраженной защитной функцией. При этом количество выделяемого в раствор никеля в течение коррозионного разрушения также возрастает за счет диффузии из приповерхностного слоя сплава большей толщины. По-видимому, в более агрессивных средах сплав с СМК-2 структурой будет подвергаться межкристаллитной коррозии, что может являться причиной катастрофического разрушения металлов с субмикрокристаллической структурой [17].

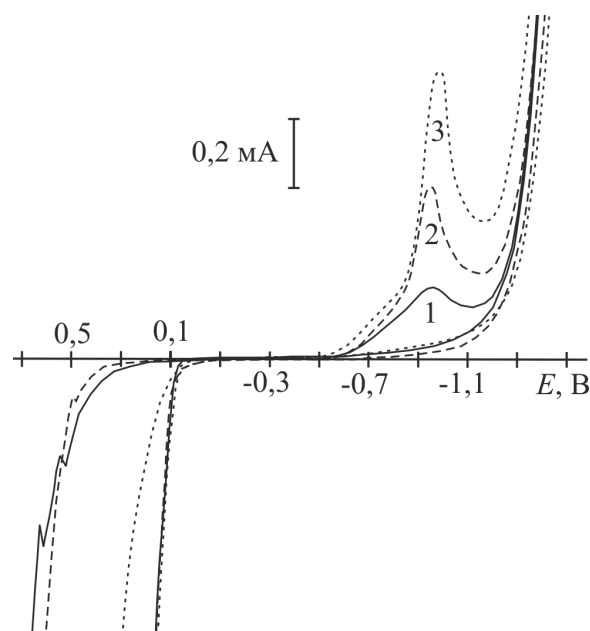


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электродов из Ti-Ni-Fe (МШ) с различной объемной структурой в 0,9 %-ном растворе NaCl ($E_{\text{нач}}=-1,5$ В, $w=10$ мВ/с, $t=23$ °С, атмосфера N_2): 1) крупнозернистая ($d_{\text{ср}}=30$ мкм); 2) субмикрокристаллическая СМК-1 ($d_{\text{ср}}=0,6$ мкм); 3) субмикрокристаллическая СМК-2 ($d_{\text{ср}}=0,25$ мкм) структура

С целью обоснования выводов, полученных в результате электрохимических исследований, была изучена морфология поверхности образцов с различной структурой после коррозии в условиях анодной поляризации при $E=1,0$ В. Из данных РЭМ следует (рис. 5), что для всех исследованных образцов TiNi и TiNi-Fe характерным видом коррозионного разрушения является питтинг. Вместе с тем, в зависимости от толщины первоначальной оксидной пленки на поверхности образцов и степени однородности объемной структуры и фазового состава фронт развития коррозионных разрушений для каждой группы образцов обладает особенностями. Образцы TiNi с КЗ структурой характеризуются неоднородным фазовым составом, что является причиной повышения степени локализации анодного окисления в виде каверн, борозд и каналов (рис. 5, а). Вследствие фазовой неоднород-

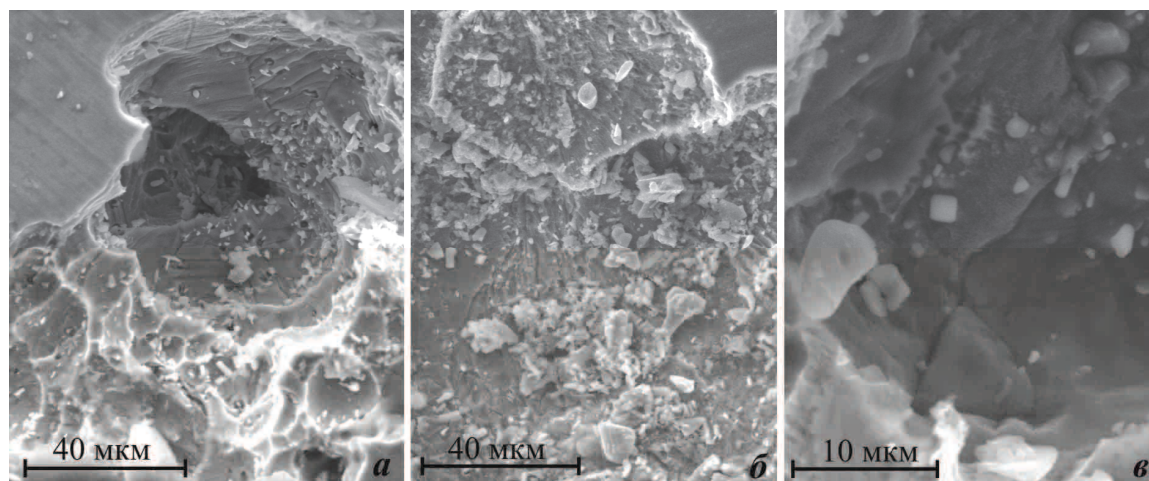


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образцов TiNi с крупнозернистой (а) и TiNi-Fe с крупнозернистой (б) и субмикросталлической ($d_{ср}=0,25$ мкм) структурой (в) после коррозии в 0,9 %-м растворе NaCl в условиях анодной поляризации при $E=1,0$ В

ности объемной структуры сплава интенсивность коррозионного процесса максимальна среди изученных образцов, что согласуется с результатами электрохимических исследований (рис. 2).

Образцы TiNi-Fe с КЗ структурой являются однофазными, вследствие чего фронт развития коррозионного разрушения является относительно однородным, характерные для TiNi борозды и каналы при коррозии не формируются (рис. 5, б). Для пластически деформированного образца TiNi-Fe с СМК-2 структурой коррозия протекает более интенсивно вследствие развития разрушений вдоль межзеренных границ (рис. 5, в). Результаты РЭМ хорошо согласуются с данными ЦВА (рис. 4) и позволяют объяснить понижение коррозионной стойкости при уменьшении размеров структурных фрагментов в ряду образцов TiNi-Fe с КЗ, СМК-1 и СМК-2 структурой.

Таблица 2. Элементный состав поверхностного слоя образцов сплавов TiNi и TiNi-Fe с различной объемной структурой после коррозии в 0,9%-м растворе NaCl в условиях анодной поляризации при $E=1,0$ В (по данным рентгеноспектрального микроанализа)

Образец	Способ обработки поверхности	Локализация анализа	Содержание элементов, ат. %			
			Ti	Ni	Fe	O
TiNi ($d_{ср}=30$ мкм)	МШ	Питтинг	22,8	8,2	—	69,0
TiNi ($d_{ср}=30$ мкм)	ЭП	Гладкая поверхность	41,5	42,4	—	16,1
		Питтинг	23,0	25,6	—	51,4
TiNi-Fe ($d_{ср}=30$ мкм)	МШ	Гладкая поверхность	42,5	41,3	2,6	13,6
		Питтинг	26,1	22,1	1,7	50,1
TiNi-Fe ($d_{ср}=0,25$ мкм)	МШ	Гладкая поверхность	43,8	39,7	2,7	13,8
		Питтинг	27,4	21,0	1,6	50,0

Влияние объемной структуры образцов сплавов и способа обработки их поверхности на изменение элементного состава при коррозии изучено с использованием рентгеноспектрального микроанализа. Из полученных результатов (табл. 2) следует, что при коррозии образца TiNi с КЗ структурой, поверхность которого была предварительно обработана при помощи механического шлифования, происходит наиболее интенсивное селективное удаление никеля из поверхностного слоя сплава в раствор. Использование электролитической полировки способствует увеличению толщины исходного поверхностного пассивирующего слоя, что приводит к возрастанию потенциала пробоя (по сравнению с образцами, поверхность которых обработана только с применением механического шлифования) и уменьшению количества никеля, выделяемого при коррозии в раствор (табл. 2). С уменьшением размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплава TiNi-Fe изменения состава поверхностного слоя менее выражены, чем для образцов TiNi с КЗ структурой, существенного уменьшения содержания никеля при переходе к СМК структуре не наблюдается (табл. 2). Анализ совокупности данных РЭМ, РСМА и ЦВА показал, что при использовании механического шлифования сплав TiNi-Fe с КЗ структурой более устойчив к коррозии, чем TiNi с аналогичной структурой. Согласованность этих результатов позволяет полагать, что фазовая однородность легированного железом сплава при сходных размерах элементов зеренно-субзеренной структуры способствует повышению коррозионной стойкости материала в хлоридсодержащих растворах по сравнению с нелегированным TiNi.

Выводы

1. Уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры сплавов $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ и $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$

при переходе от крупнозернистой ($d_{\text{ср}}=30$ мкм) к субмикроструктурной ($d_{\text{ср}}=0,25$ мкм) структуре в условиях линейного повышения температуры приводит к понижению термической устойчивости материалов к окислению, выражающейся в понижении температуры начала окисления в интервале 635...610 °С, понижении температуры достижения максимальной скорости процесса на 50...60 °С, уменьшении температурного интервала полного окисления до 80 °С.

2. Состояние поверхностного слоя TiNi в большей степени влияет на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах (0,9 % NaCl, искусственная морская вода), чем его объемная структура. Использование механического шлифования, электрополирования и обработки пучками ионов кремния последовательно при-

водит к возрастанию потенциала коррозии в интервале -0,45...0,1 В (нас. х.с.э.); возрастанию потенциала пробоя пассивирующей оксидной пленки в интервале -0,0...0,95 В; снижению вероятности питтингообразования.

3. Уменьшение размеров зерен/субзерен $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$ от $d_{\text{ср}}=30$ до 0,25 мкм при использовании механического шлифования поверхности сплава приводит к понижению потенциала пробоя от 0,4 до 0,1 В. Возрастание степени однородности структуры и фазового состава образцов приводит к понижению степени локализации коррозионного разрушения за счет развития коррозии вдоль межзеренных границ мелкозернистой структуры.

Работа выполнена по проектам СО РАН № III.23.2.1, СО РАН–Беларусь № 27.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. – М.: Наука, 1977. – 180 с.
2. Лотков А.И., Хачин В.Н., Гришков В.Н. и др. Сплавы с памятью формы // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Т. 2. – Новосибирск: Наука, 1995. – С. 202–213.
3. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. – Cambridge: Cambridge University Press, 1998. – 284 p.
4. Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., et al. 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.
5. Pushin V.G., Kourav N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory TiNi-TiFe alloys // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – V. 73. – P. 1027–1029.
6. Амирханова Н.А., Адашева С.Л. Исследование влияния пластической деформации на электрохимическое поведение никелида титана в аустенитном и мартенситном состояниях // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – № 4. – С. 90–94.
7. Томашов Н.Д., Устинская Т.Н., Чукаловская Т.В. Электрохимическое и коррозионное поведение интерметаллических соединений Ti_2Ni и TiNi в пресной и соленой воде // Защита металлов. – 1983. – Т. 19. – С. 584–586.
8. Устинская Т.Н., Томашов Н.Д., Лубник Е.Н. Состав, электрохимические и защитные свойства анодных пленок на интерметаллиде TiNi // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – С. 254–259.
9. Налесник О.И., Ясенчук Ю.Ф., Мазуркина Н.А. и др. Влияние электрополировки и ионной имплантации азота в поверхность на электрохимическое поведение титана и никелида титана в растворе HCl // Имплантаты с памятью формы. – 1992. – № 4. – С. 53–58.
10. Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Сивоха В.П. и др. Влияние модификации поверхности и ее структурно-фазового состояния на

коррозионные свойства сплавов на основе TiNi // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 1. – С. 78–84.

11. Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderegg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. – 2004. – V. 69B. – № 2. – P. 223–231.
12. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний методами электронно-ионно-плазменных технологий / отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
13. Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. – 2006. – V. 77B. – № 2. – P. 249–256.
14. Sun T., Wang L.-P., Wang M. (Ti, O)/Ti and (Ti, O, N)/Ti composite coatings fabricated via PIIID for the medical application of NiTi shape memory alloy // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. – 2011. – V. 96B. – № 2. – P. 249–260.
15. Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. и др. Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 21–27.
16. ГОСТ Р ИСО 10993–15–2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.
17. Божко П.В., Коршунов А.В., Ильин А.П., Лотков А.И., Раточка И.В. Реакционная способность субмикроструктурного титана. II. Электрохимические свойства и коррозионная стойкость в растворах серной кислоты // Перспективные материалы. – 2012. – № 5. – С. 13–20.

Поступила 15.09.2013 г.

THE INFLUENCE OF NITINOL STRUCTURE ON OXIDATION FEATURES WHEN HEATED AND ON CORROSION RESISTANCE IN CHLORIDE-CONTAINING SOLUTIONS

P.V. Abramova, A.V. Korshunov, A.I. Lotkov*, L.L. Meysner*,
S.N. Meysner*, A.A. Baturin*, V.I. Kopylov **, V.O. Semin***

Tomsk Polytechnic University

*Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Tomsk

** Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

***Tomsk State University

Using the methods of differential thermal analysis and voltammetry the authors have studied the influence of grain-subgrain structure of alloys on the basis of nitinol $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ and $Ti_{50.0}Ni_{47.3}Fe_{2.7}$ on the laws of their oxidation when heated in air and on corrosion resistance in chloride-containing solutions (0,9 % NaCl, artificial sea water). The alloy with submicrocrystalline structure was prepared by equal-channel angle pressing in 1–3 passages, minimum average size of grain/subgrain achieved 0,25 μ m. It was shown that decreasing element size of grain-subgrain structure results in reduction of alloy thermal oxidation stability which appears in fall of oxidation beginning temperature, temperatures of achieving process peak rate and full oxidation. When applying electropolishing and ion-beam processing of surface the corrosion resistance is determined to a great extent by surface state but not by alloy bulk structure. Using the mechanical polishing the iron-doped alloy with submicrocrystalline structure is more corrosion resistive than undoped TiNi with coarse-grain structure.

Key words:

Nitinol, equal-channel angle pressing, submicrocrystalline structure, oxidation, corrosion.

REFERENCES

- Kornilov I.I., Belousov O.K., Kachur E.V. *Nikelid titana I drugie splavy s efektom pamyati* (Nitinol and other alloys with memory effect). Moscow, Nauka, 1977. 180 p.
- Lotkov A.I., Khachin V.N., Grishkov V.N. *Fizicheskaya mezhmekhanika i kompyuternoye konstruirovaniye materialov* (Physical mesomechanics and computer-aided design of materials). Novosibirsk, Nauka, 1995. 2, pp. 202–213.
- Otsuka K., Wayman C.M. *Shape Memory Materials*. Cambridge, Cambridge University Press, 1998. 284 p.
- Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R. 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. 107, pp. 298–311.
- Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory TiNi-TiFe alloys. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics*, 2009. 73, pp. 1027–1029.
- Amirkhanova N.A., Adasheva S.L. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal*, 2008. 15, 4, pp. 90–94.
- Tomashov N.D., Ustinskaya T.N., Chukalovskaya T.V. *Zashchita metallov*, 1983. 19, pp. 584–586.
- Ustinskaya T.N., Tomashov N.D., Lubnik E.N. *Elektrokhimiya*, 1987. 23, pp. 254–259.
- Nalesnik O.I., Yasenchuk Yu.F., Mazurkina N.A. *Implantaty s pamyatyu formy*, 1992. 4, pp. 53–58.
- Meysner L.L., Lotkov A.I., Sivokha V.P. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2003. 1, pp. 78–84.
- Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderegg J. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater*, 2004. 69B, 2, pp. 223–231.
- Lyakhov N.Z., Psakhye S.G. *Nanoinzheneriya poverkhnosti. Formirovaniye neravnovesnykh sostoyaniy metodami elektronno-ionno-plazmennyykh tekhnologiy* (Nanoengineering surface. Formation of nonequilibrium states by the methods of electron-ion plasma technologies). Novosibirsk, SO RAN, 2008. 276 p.
- Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater*, 2006. 77B, 2, pp. 249–256.
- Sun T., Wang L.-P., Wang M. (Ti, O)/Ti and (Ti, O, N)/Ti composite coatings fabricated via PIIID for the medical application of NiTi shape memory alloy. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater*, 2011. 96B, 2, pp. 249–260.
- Psakhye S.G., Lotkov A.I., Meysner L.L. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 321, 3, pp. 21–27.
- GOST R ISO 10993-15-2009 *Izdeliya meditsinskiye. Otsenka biologicheskogo deystviya meditsinskikh izdeliy. Chast 15. Identifikatsiya i kolichestvennoye opredeleniye produktov degradatsii izdeliy iz metallov i splavov*. State standard 10993-15-2009 (Medical products. Estimation of biological effect of medical products. Part 15. Identification and quantitative determination of degradation products in metal and alloy items). Moscow, Standartinform, 2010. 16 p.
- Bozhko P.V., Korshunov A.V., Ilyin A.P., Lotkov A.I., Ra-tochka I.V. *Perspektivnye materialy*, 2012. 5, pp. 13–20.