

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

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛИДА ТИТАНА КРЕМНИЕМ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ЕГО КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Коршунов Андрей Владимирович,

д-р хим. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического
университета, Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: korshunov@tpu.ru

Лотков Александр Иванович,

д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы,
зам. директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, 634055 г. Томск, пр. Академический, 2/4. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Кашин Олег Александрович,

д-р техн. наук, ведущ. науч. сотр. лаборатории материаловедения сплавов
с памятью формы Института физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, 634055 г. Томск, пр. Академический, 2/4.
E-mail: okashin@ispms.tsc.ru

Абрамова Полина Владимировна,

ассистент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий
Национального исследовательского Томского политехнического университета,
Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: polya.bozhko@yandex.ru

Борисов Дмитрий Петрович,

канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории наноструктурированных поверхностей и покрытий
Национального исследовательского Томского государственного университета,
Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: borengin@mail.ru

Актуальность работы определяется необходимостью поиска оптимальных методов повышения коррозионной стойкости сплавов с памятью формы на основе никелида титана в хлоридсодержащих средах. Высокая прочность TiNi в сочетании с пластичностью и коррозионной стойкостью обуславливают перспективы применения сплава в условиях циклических механических и термических воздействий (добыча и переработка минерального сырья, машиностроение, медицина), поэтому процессы окисления и коррозии никелида титана в хлоридсодержащих растворах (морская вода, биологические среды) являются предметом интенсивного изучения в физикохимии современных металлических материалов.

Цель работы: изучить электрохимическое поведение и коррозионную стойкость никелида титана, модифицированного кремнием, в хлоридсодержащих растворах.

Методы исследования: плазменно-иммерсионное ионное модифицирование поверхности сплава ионами кремния, профилометрия, Оже-спектроскопия, оптическая микроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия.

Результаты. Установлено, что в результате плазменно-иммерсионной обработки поверхности TiNi ионами кремния формируются кремнийсодержащие слои толщиной до 80 нм с максимальным содержанием Si до 50 ат. % на глубине 5...6 нм, а также кремниевые покрытия толщиной до 300 нм. Обработка сплава в плазме способствует снижению шероховатости поверхности, приводит к формированию устойчивых к воздействию растворов оксидных (TiO₂, SiO₂) плёнок и промежуточного слоя (аморфный Si, твердый раствор Si в TiNi, Ti₂Ni и Ti₃Ni₄) с пониженным, по сравнению с объемом сплава, содержанием Ni. Сплошные однородные кремнийсодержащие слои на поверхности никелида титана устойчивы к коррозионному разрушению при высоких положительных потенциалах в хлоридсодержащих средах (0,9 % NaCl) вследствие формирования защитных пассивирующих слоев. Величина потенциала пробоя сплава с модифицированной поверхностью зависит от характера распределения кремния и никеля в поверхностных слоях и достигает 0,9–1,5 В (нас. х.с.э.) для образцов с кремнийсодержащим поверхностным слоем с пониженным содержанием никеля. Сплошные, однородные по содержанию Si слои устойчивы к коррозионному разрушению; неоднородные по содержанию Si слои не предотвращают питтингообразование при высоких положительных потенциалах вследствие локального селективного выделения никеля из поверхностного слоя сплава в раствор. Показано сходство электрохимического поведения и морфологических особенностей поверхности после анодного окисления при высоких положительных потенциалах для TiNi, модифицированного в условиях плазменно-иммерсионной и ионно-лучевой обработки.

Ключевые слова:

Никелид титана, плазменно-иммерсионное ионное модифицирование, поверхностные кремнийсодержащие слои, искусственные биологические среды, циклическая вольтамперометрия, коррозионная стойкость.

Введение

Использование никелида титана и сплавов на его основе для производства изделий, подвергающихся циклическим механическим и термическим воздействиям (добывающие и перерабатывающие отрасли промышленности, машиностроение, медицина) обусловлено уникальными прочностными и пластическими характеристиками таких материалов, наличием у них эффекта памяти формы [1–4]. Для снижения коррозионного разрушения сплава и селективного выделения никеля из TiNi при контакте с окружающей средой [5–8] поверхность изделий из него обрабатывают с использованием механических, химических, электрохимических, термических, ионно-лучевых и др. методов, сущность которых заключается в снижении содержания никеля в поверхностных слоях материала и формировании коррозионно-устойчивых биосовместимых покрытий [9–15]. Механические методы обработки поверхности не позволяют сформировать устойчивые поверхностные слои: потенциал пробоя (питтингообразования) E_p механически обработанного сплава принимает относительно низкие значения ($E_p \approx -0,1 \dots -0,5$ В, нас. х.с.э.), что свидетельствует о низкой коррозионной стойкости материала [5]. Использование химических и электрохимических методов обработки позволяет получить защитные поверхностные слои и повысить E_p до $0,8 \dots 1,3$ В [9–15]. Вместе с тем такие пассивирующие слои зачастую имеют пониженную устойчивость в условиях циклических термических и механических воздействий и не предотвращают коррозионное разрушение материала [16, 17].

Наиболее перспективными методами защиты TiNi от коррозии в хлоридсодержащих средах являются ионно-лучевые и плазменно-иммерсионные методы обработки поверхности сплава в сочетании с химическим травлением и электрополированием [18–25]. Модифицирование поверхности сплава неметаллами В, С, N, O приводит к формированию тонких (30...70 нм) слоев с повышенной микротвердостью и высокой коррозионной стойкостью ($E_p \approx 1,0 \dots 1,2$ В) [18–22]. Ионно-лучевая обработка TiNi в пучках Si, Ti, Zr, Hf, Mo в сочетании с химическими и электрохимическими методами позволяет не только повысить коррозионную стойкость, но и существенно улучшить биосовместимость сплава [23–25].

Коррозионная стойкость и биосовместимость TiNi при применении его в медицине определяется условиями формирования модифицированных слоев, элементом-модификатором и структурно-фазовыми характеристиками поверхностных слоев. Например, имплантация ионами азота приводит к формированию в поверхностных слоях сплава тонкого слоя нитрида TiN, существенно повышающего микротвердость (в ≈ 2 раза), коррозионную стойкость в искусственной плазме крови ($E_p = 1,1$ В), пролиферацию клеток остеобластов

[19–21]. Плазменно-иммерсионная обработка TiNi ионами кислорода [18] в объемной плазме способствует существенному снижению содержания никеля (до 1,6...7 ат. %) в слоях глубиной до 10 нм, формированию поверхностного слоя TiO₂ толщиной 50...80 нм, улучшает биосовместимость сплава. Напротив, обработка в плазме He в аналогичных условиях [18] (гелий не образует твердых растворов и соединений с металлами) приводит к образованию пористого поверхностного слоя, что понижает механическую прочность и ухудшает гемосовместимость сплава.

Необходимо отметить, что коррозионная устойчивость TiNi с модифицированными поверхностными слоями исследована недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы являлось определение электрохимических и коррозионных характеристик никелида титана, модифицированного кремнием, в хлоридсодержащих растворах.

Материалы и методы исследования

В работе использовали образцы технической чистого TiNi (Ti_{49,1}Ni_{50,9}) в виде пластинок 50×10×1 мм. Поверхность образцов обрабатывали при помощи механического шлифования с применением наждачной бумаги с убывающим размером зерна абразива; химического травления в смеси кислот HNO₃ (65 мас. %): HF (50 мас. %) = 3:1 объёмных частей (об.ч.), а затем электролитического полирования в смеси кислот CH₃COOH (97 %): HClO₃ (70 %) = 3:1 об.ч. при $U = 30$ В. Обработанные образцы закрепляли в держателях (рамках) и размещали на рабочем столе вакуумно-плазменного комплекса «СПРУТ», разработанного и изготовленного в Томском государственном университете. Структурная схема установки плазменно-иммерсионной ионной модификации (ПНИИМ) представлена на рис. 1. Технологические режимы обработки сплава приведены в таблице.

Установка ПНИИМ состоит из вакуумной камеры – 1, в которой размещены два плазмотрона – 3, четыре магнетрона – 6 и два электродуговых испарителя – 7 (рис. 1). Для обработки образцов использовали четыре несбалансированных магнетрона, имеющих катоды из чистого Si, и один плазмотрон, который имеет распределённый термоэмиссионный катод для генерации газоразрядной плазмы аргона высокой чистоты (99,99 %). Величину неоднородности распределения генерируемой газоразрядной плазмы в рабочем объёме вакуумной камеры измеряли с использованием подвижного зонда Лэнгмюра, она составила ± 4 % от среднего значения. На начальной стадии проводили очистку поверхности образцов с использованием аргоновой плазмы. На образцы подавали постоянное или импульсное отрицательное напряжение смещения с частотой до 50 кГц и со ступенчатым возрастанием амплитуды от 50 до 1000 В. Очистка происходила путем бомбардировки поверхности сплава ионами аргона, приводящей к распылению поверхностных слоев.

Таблица. Режимы плазменно-иммерсионной обработки поверхности TiNi

Table. Modes of plasma-immersion treatment of TiNi surface

| Условное обозначение образцов Sample symbol | Краткое описание режима обработки образцов Brief description of sample processing conditions | Примечание Note |
|--|---|---|
| 00 | Механическое шлифование Mechanical grinding | МШ (MG) |
| 0 | Электролитическое полирование Electropolishing | ЭП (EP) |
| 17 | Электрополирование+ обработка в плазме Ar Electropolishing+ processing in Ar plasma | |
| 18 | | Сплошное Si-покрытие толщиной до 300 нм Continuous Si-coating with thickness up to 300 nm |
| 20 | Электрополирование+ обработка в плазме Si Electropolishing+ processing in Si plasma | Однородный по составу кремнийсодержащий поверхностный слой Homogeneous in composition silicon-containing surface layer |
| 21 | | Неоднородный по составу кремнийсодержащий поверхностный слой Inhomogeneous in composition silicon-containing surface layer |

Морфологию, состав и структуру полученных образцов исследовали с применением профилометрии (New-View 5000), Оже-спектрометрии (Шхуна-2), оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (Philips SEM-150 с EDS-анализатором, ЭМ-125 К), рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (Shimadzu XRD 6000).

Электрохимические характеристики образцов металлов и сплавов исследовали с использованием импульсного потенциостата/гальваностата ПИ-50-1.1 с программатором напряжения ПР-8 и компенсационным двухкоординатным потенциометром НЗ07/1 в приведенных выше растворах при естественной аэрации или деаэрированных путем барботирования азота высокой чистоты. Площадь рабочей поверхности электрода составляла 1–2 см². Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод (нас. х.с.э.), вспомогательным служил графитовый электрод с площадью поверхности ~20 см². Объем электролита в ячейке составлял 80 мл. Поверхность образцов металла/сплава предварительно обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом, а затем промывали дистиллированной водой. Электролитами являлись физиологический раствор 0,9 % NaCl, искусственная плазма крови (NaCl – 6,8; NaHCO₃ – 2,2; NaH₂PO₄ – 0,026; Na₂HPO₄ – 0,126; NaH₂PO₄ –

0,026; KCl – 0,4; CaCl₂ – 0,2; MgSO₄ – 0,1 г/л) [26]. Растворы готовили из реагентов «х.ч.» и «ч.д.а.» без дополнительной очистки с использованием дистиллированной воды.

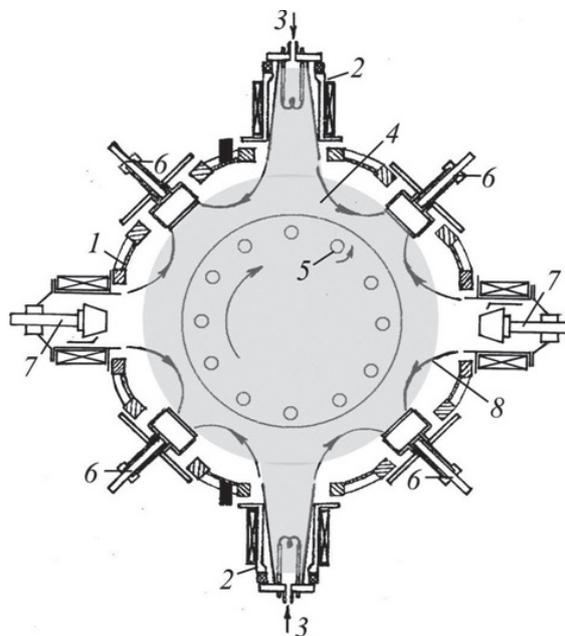


Рис. 1. Структурная схема установки плазменно-иммерсионного ионного модифицирования: 1 – вакуумная камера; 2 – катодные узлы генератора газоразрядной плазмы; 3 – напуск рабочего газа; 4 – объёмная плазма; 5 – обрабатываемые изделия; 6 – магнетронно-распылительные системы; 7 – электродуговые испарители; 8 – линии замкнутого магнитного поля

Fig. 1. Block diagram of the device for plasma-immersion ion implantation: 1 is the vacuum chamber; 2 is the cathode assemblies of gas-discharge plasma generator; 3 is the working gas puffing; 4 is the volume plasma; 5 are the workpieces; 6 are the magnetron-spraying systems; 7 are the arc-jet evaporators; 8 are the lines of closed magnetic field

Определение параметров электродных процессов: стационарный (коррозионный) потенциал $E_{ст}$, потенциал пробоя (питтингообразования) $E_{п}$ и потенциал репассивации $E_{ре}$, а также ток коррозии $I_{кор}$ проводили по стандартным методикам [26]. Сущность методик заключается в графическом определении значений параметров электродных процессов в полулогарифмических координатах $E=f(\lg I)$ по вольтамперограммам, полученным в условиях потенциостатической и потенциодинамической поляризации. Средние величины $E_{кор}$, $E_{п}$ и $E_{ре}$ определяли по результатам коррозионных измерений трех идентично подготовленных образцов каждой партии.

Результаты и их обсуждение

По данным профилометрии морфология поверхности механически шлифованных образцов TiNi (образцы 00, таблица) зависит от нагрузки при шлифовании, параметр шероховатости изменяется в широких пределах. Для электролитически полированных (ЭП) образцов (образцы 0, та-

блица) характерно чередование выпуклых и вогнутых участков при средних расстояниях 5...10 мкм. При этом параметр шероховатости составляет 0,5...0,3. В соответствии с данными рентгенофазового анализа исследуемые образцы TiNi состоят в основном из кубической B2-фазы (тип CsCl) с примесями (менее 10 об. %) фаз Ti₂Ni и Ti₃Ni₄.

Для механически полированных образцов соотношение элементов Ti: Ni в поверхностном слое близко к эквиаtomному, содержание кислорода в оксидном слое определяется условиями обработки и хранения образцов: после шлифования содержание кислорода уменьшается от 50 до 10 ат. % на глубине 8...10 нм. Химическое травление и электрополирование приводят к изменению соотношения элементов в поверхностном слое: содержание титана возрастает на глубине 80...100 нм вследствие селективного удаления Ni. При этом основным компонентом поверхностного оксидного слоя толщиной ≈20 нм является TiO₂.

Обработка поверхности TiNi в плазме аргона (образец 17, таблица) приводит к удалению поверхностного оксидного слоя, сформированного после ЭП. Из анализа результатов Оже-спектроскопии следует, что в этих условиях происходит стравливание поверхностного слоя толщиной ~7 нм. После такой обработки фазовый состав поверхностного слоя образцов практически не изменяется, характерна релаксация остаточных напряжений в поверхностных слоях, сформированных за счет предварительной механической обработки поверхности.

Плазменно-иммерсионная обработка ионами кремния по режиму 18 (таблица) приводит к фор-

мированию кремниевого покрытия толщиной до 300 нм (рис. 2). Между покрытием и основным объемом материала имеется переходный слой толщиной до 100 нм, в котором по глубине уменьшается содержание Si и возрастает содержание Ni и Ti. В поверхностном слое наряду с B2-фазой зафиксирован твердый раствор Si в B2-фазе на глубине до 1 мкм, а также кубическая фаза SiO₂.

При обработке TiNi в плазме Si в условиях режима 20 (таблица) сплошное покрытие из кремния не формируется, распределение элементов в поверхностном слое приведено на рис. 2. Особенность химического состава поверхностного слоя заключается в том, что кремний в основном распределен до глубины 80 нм: на поверхности концентрация составляет около 20 ат. %, максимальная его концентрация (около 50 ат. %) достигается на глубине 5...6 нм (рис. 2). Микроструктура и фазовый состав поверхностного слоя аналогичны образцу 18. В отличие от образца 20, для образца 21 характерно формирование поверхностного кремнийсодержащего слоя толщиной до 80 нм с неравномерным (островковым) распределением Si.

В соответствии с результатами циклической вольтамперометрии (ЦВА), образец 17, поверхность которого подвергали предварительной очистке в плазме аргона, обладает наименьшей коррозионной стойкостью в искусственных биологических средах по сравнению с образцами 18 и 20, на поверхности которых сформирован кремнийсодержащий слой (рис. 3). Область пассивного состояния достаточно узкая и находится в интервале потенциалов -0,4...0,2 В. Начало процесса анодного окисления наблюдается при E=0,2 В.

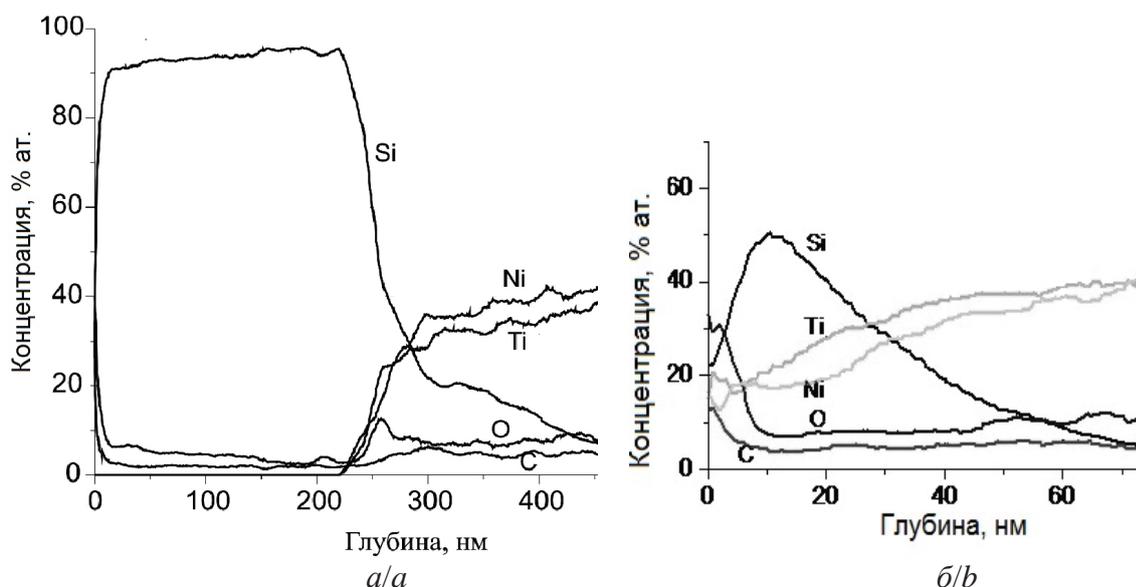


Рис. 2. Концентрационные профили элементов в поверхностном слое образцов TiNi после плазменно-иммерсионной обработки, по данным Оже-спектроскопии: а) формирование Si-покрытия в объемной плазме (образец 18); б) формирование поверхностного кремнийсодержащего слоя в объемной плазме (образец 20)

Fig. 2. Concentration profiles of elements in surface layer of TiNi samples after plasma-immersion treatment, by the data of Auger-spectrometry: а) formation of Si-coating in volume plasma (sample 18); б) formation of surface silicon-containing layer in volume plasma (sample 20)

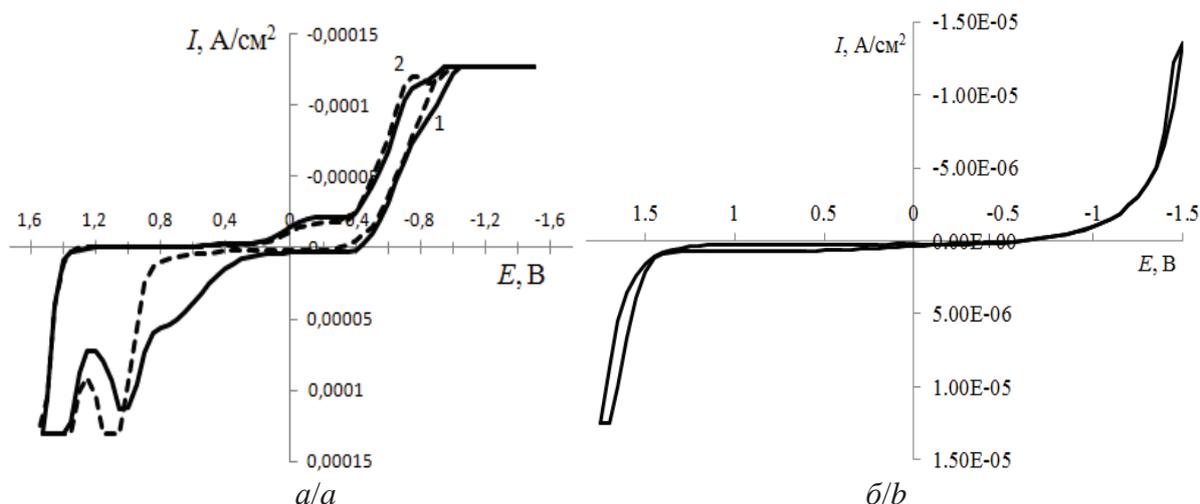


Рис. 3. Вольтамперограммы образцов TiNi 17 (а) и 18 (б) в физрастворе (1, 2 – циклы без обновления поверхности электрода; атмосфера воздуха, $E_{\text{н}} = -1,6 \text{ В}$, $w = 10 \text{ мВ/с}$)

Fig. 3. Voltammograms of TiNi samples 17 (a) and 18 (b) in normal saline (1, 2, are the cycles without electrode surface-renewal; air, $E_{\text{н}} = -1,6 \text{ В}$, $w = 10 \text{ мВ/с}$)

При $E = 1,0 \text{ В}$ на вольтамперограммах присутствует максимум анодного тока растворения никеля из поверхностного слоя сплава, а при $E = -0,8 \text{ В}$ – максимум катодного тока восстановления окисленных форм (оксидно-гидроксидных слоев, ионов) никеля. На катодном участке ЦВА в интервале значений E от $0,1$ до $-0,4 \text{ В}$ зафиксирована размытая волна, соответствующая восстановлению кислорода (рис. 3). Полученные электрохимические данные подтверждаются результатами Оже-спектроскопии, в соответствии с которыми обработка ЭП TiNi в плазме Ag приводит к удалению поверхностного оксидного слоя и, как следствие, к значительному увеличению доли никеля в поверхностных слоях, окислительно-восстановительные процессы с участием которого проявляются на ЦВА.

Электрохимические исследования образца 18, на поверхности которого в ходе ПИИМ сформировано кремниевое покрытие толщиной $\approx 300 \text{ нм}$, показали, что электрод обладает наибольшей коррозионной стойкостью в физрастворе по сравнению с образцами, обработанными при других режимах ПИИМ. В соответствии с данными ЦВА (рис. 3), область пассивного состояния образца сохраняется в широком интервале значений E от $-0,5$ до $1,5 \text{ В}$ после многократного циклического наложения потенциалов, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости образца в хлоридсодержащей среде. При $E > 1,5 \text{ В}$ протекают процессы интенсивного окисления с участием компонентов среды раствора. Участие никеля в электродных процессах, как это наблюдалось для образца 17, для образца 18 не зафиксировано (рис. 3).

В соответствии с данными ЦВА для образца 20 интервал потенциалов пассивного состояния более узок по сравнению с образцом 18 и принима-

ет значения $-0,4 \dots 0,7 \text{ В}$ (рис. 4). Вследствие формирования сплошного поверхностного кремнийсодержащего слоя с высоким содержанием Si и низким содержанием Ni (рис. 2) окислительно-восстановительные процессы с участием никеля на ЦВА в анодной и катодной областях не проявляются. Следовательно, даже при отсутствии сплошного кремниевого покрытия на поверхности TiNi кремнийсодержащий слой, сформированный при действии объемной плазмы, позволяет повысить коррозионную стойкость TiNi в хлоридсодержащих средах.

Электрохимические исследования образца 21 с неравномерным островковым распределением Si по поверхности показали, что он менее устойчив в хлоридсодержащих растворах по сравнению с образцами 18 и 20, имеющими сплошной поверхностный кремнийсодержащий слой. Из анализа ЦВА следует, что область пассивного состояния находится в интервале потенциалов $-0,4 \dots 0,8 \text{ В}$ (рис. 4). Процесс анодного окисления никеля протекает при $E_{\text{max}} = 1,0 \text{ В}$. При $E = -0,8 \text{ В}$ зафиксирован максимум тока катодного восстановления окисленных форм никеля, что свидетельствует об относительно высоком содержании Ni в поверхностном слое образца 21. Повторная регистрация ЦВА без обновления поверхности электрода не приводит к увеличению интервала потенциалов области пассивного состояния, при $E = 0,8 \text{ В}$ наблюдается существенное увеличение плотности анодного тока от $2,25 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. На катодном участке ЦВА при повторной регистрации при $E = -0,8 \text{ В}$ наблюдается уменьшение плотности катодного тока, что свидетельствует о селективном окислении никеля в ходе анодной поляризации сплава. Результаты, полученные в искусственной плазме крови, аналогичны представленным для физраствора.

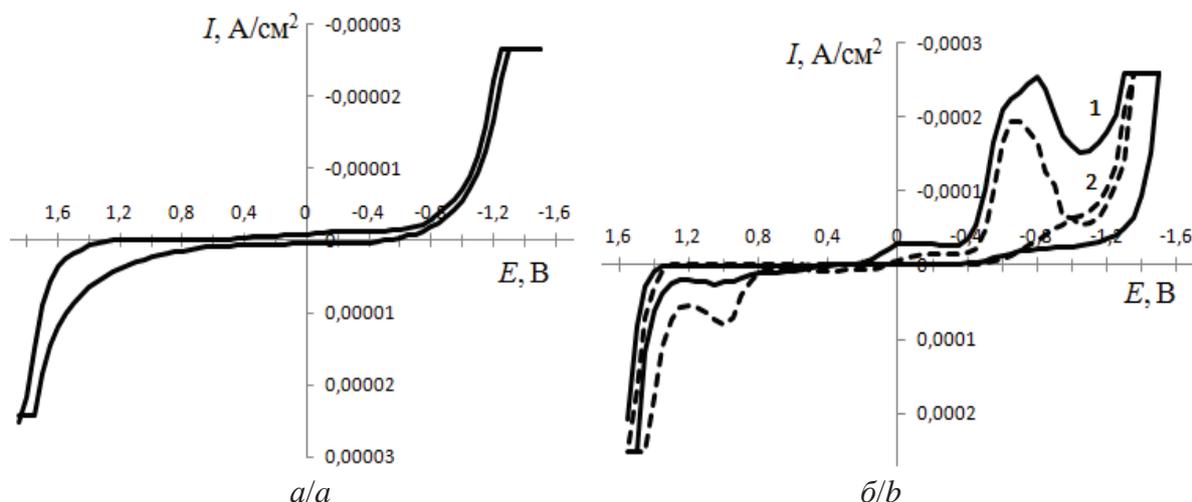


Рис. 4. Вольтамперограммы образцов 20 (а) и 21 (б) в физрастворе (1, 2 – циклы без обновления поверхности электрода; атмосфера воздуха, $E_{\text{н}} = -1,6$ В, $w = 10$ мВ/с)

Fig. 4. Voltammograms of samples 20 (a) and 21 (b) in normal saline (1, 2, are the cycles without electrode surface-renewal; air, $E_{\text{n}} = -1,6$ V, $w = 10$ mV/s)

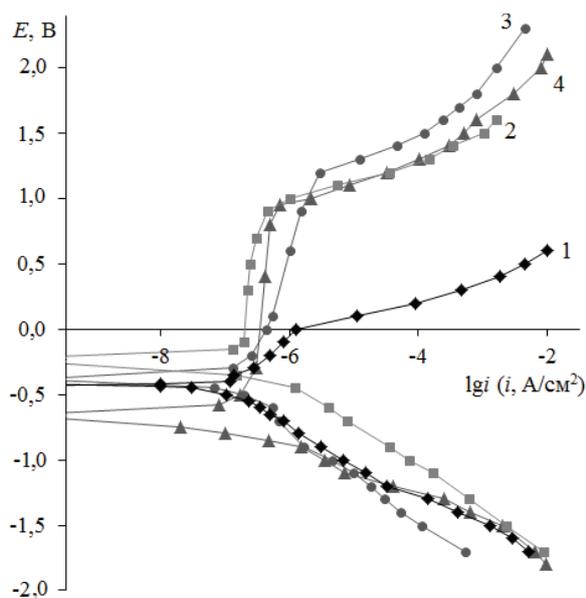


Рис. 5. Потенциостатические поляризационные кривые образцов TiNi (искусственная плазма крови, атмосфера N_2 , $t = 37$ °C): 1) механически шлифованный образец 00; 2) образец 17, обработанный в плазме Ar; 3) образец 20 и 4) 21, обработанные в плазме Si

Fig. 5. Potentiostatic current-voltage curves of TiNi samples (artificial blood plasma, atmosphere N_2 , $t = 37$ °C): 1) mechanically polished sample 00; 2) sample 17 treated in Ar plasma; 3) sample 20 and 4) 21 treated in Si plasma

Таким образом, обработка TiNi в контролируемых условиях ПИИМ позволяет получить на поверхности образцов сплава кремнийсодержащие слои с максимальным содержанием кремния на глубине 5...40 нм, которые в условиях ЦВА проявляют повышенную коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах по сравнению с ме-

ханически шлифованными и электрополированными образцами. Для уточнения области потенциалов устойчивости поверхностной пассивирующей пленки были проведены исследования при потенциостатических условиях поляризации электродов. На рис. 5 приведены потенциостатические поляризационные кривые для образцов TiNi, поверхность которых была обработана при различных условиях ПИИМ.

Из анализа рис. 5 следует, что потенциал пробоя (питтингообразования) $E_{\text{п}}$ образцов с кремнийсодержащим поверхностным слоем существенно выше, чем для механически шлифованного образца. Образец 00 характеризуется наиболее низким значением $E_{\text{п}} = 0,0$ В, коррозионный потенциал для него принимает значение $E_{\text{кор}} = -0,43$ В. Снижение содержания Ni в поверхностном слое сплава после ПИИМ приводит к смещению $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{кор}}$ в область положительных потенциалов (рис. 5). Неоднородный по составу поверхностный слой образца 21 менее устойчив в среде раствора, что подтверждается смещением $E_{\text{кор}}$ в область отрицательных потенциалов. Из совокупности результатов ЦВА и потенциостатической поляризации следует, что наиболее устойчивыми к коррозионному разрушению в искусственных биологических средах являются образцы 18 и 20.

Изучение морфологии поверхности образцов TiNi, обработанных и модифицированных с использованием различных режимов ПИИМ (таблица) и ионно-лучевой обработки [25], показало, что способ обработки влияет на особенности коррозионного разрушения поверхностных слоев сплава в искусственной плазме крови (рис. 6). На поверхности МШ образцов TiNi в условиях ЦВА защитные пассивирующие слои не формируются, в области потенциалов анодного окисления ($E > 0,0$ В)

происходит образование питтинга вследствие интенсивно протекающего коррозионного процесса (рис. 6, 1). В процессе питтингообразования в раствор выделяется значительное количество никеля. Значительное повышение коррозионной стойкости TiNi происходит при использовании электрополировки поверхности, в результате которой никель селективно удаляется из тонких поверхностных слоев сплава, состав пассивирующих слоев приближается к TiO₂ [25]. Обработка электрополированных образцов TiNi с использованием ПИИМ в плазме аргона приводит к «стравливанию» поверхностного пассивирующего оксидного слоя, при этом содержание никеля в поверхностных слоях сплава возрастает и приводит к снижению коррозионной стойкости образцов при анодной по-

ляризации. Коррозионные разрушения развиваются сплошным фронтом по всей поверхности образца (рис. 6, 2).

Формирование сплошного кремниевого покрытия на поверхности TiNi толщиной до 300 нм в условиях ПИИМ способствует существенному повышению коррозионной стойкости сплава (рис. 6, 3), разрушения поверхностных слоев не происходит после длительной выдержки при высоких положительных потенциалах ($E=1,5$ В). Такая устойчивость образцов обусловлена образованием пассивирующих слоев, содержащих TiO₂ и SiO₂. Аналогичную устойчивость к анодному окислению проявляют образцы TiNi после ПИИМ (образец 20) (рис. 6, 4) и после ионно-лучевой обработки (рис. 6, 6) за счет формирования тонкого (до

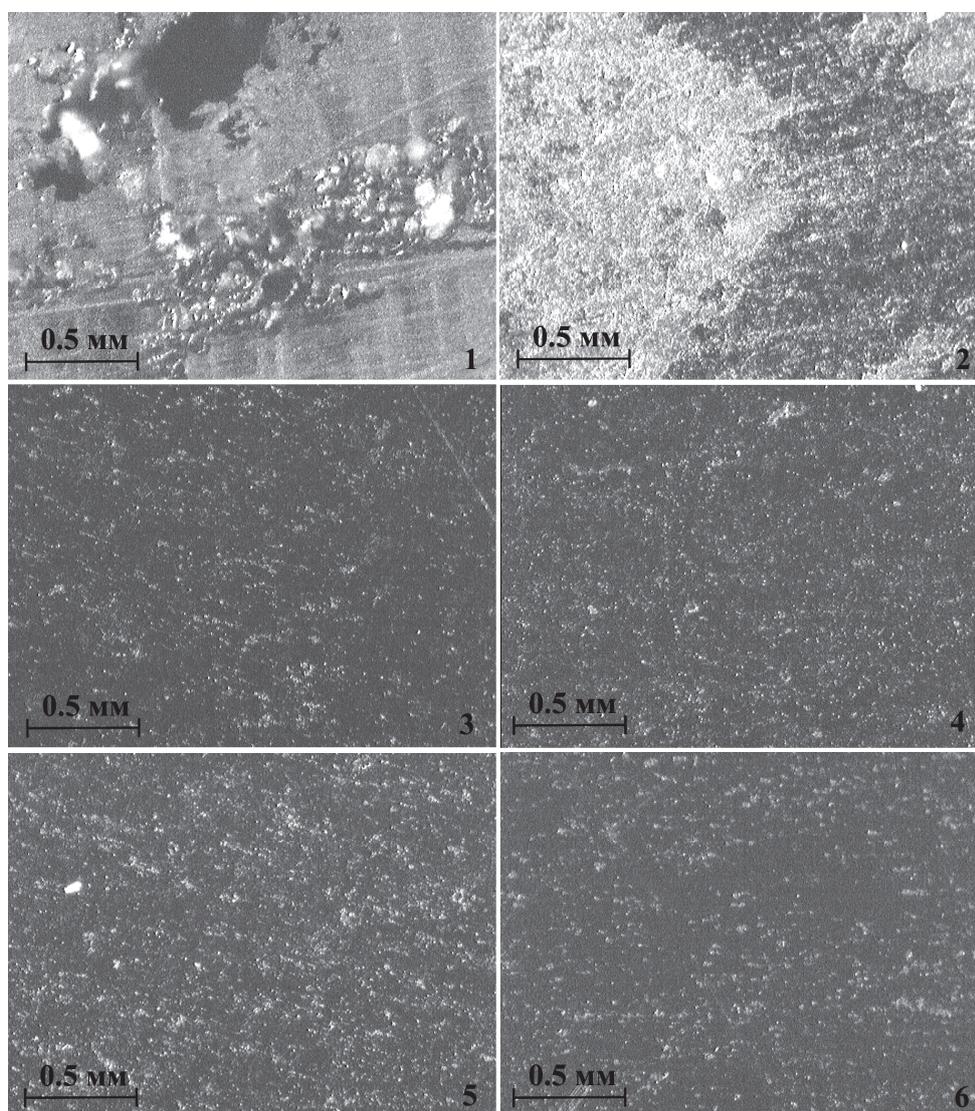


Рис. 6. Микрофотографии поверхности образцов TiNi после наложения двух циклов потенциалов в интервале $-1,5...2,0$ В (нас. х.с.э.) в искусственной плазме крови (маркировка образцов совпадает с данными таблицы): 1) 00; 2) 17; 3) 18; 4) 20; 5) 21; 6) ионно-лучевая обработка в пучках ионов кремния

Fig. 6. Micrographs of TiNi sample surface after superposition of two cycles of potentials in the range of $-1,5...2,0$ V (sat.) in artificial blood plasma (sample designation coincides with the data in the table): 1) 00; 2) 17; 3) 18; 4) 20; 5) 21; 6) ion-beam processing in silicon ion beams

80 нм) сплошного кремнийсодержащего поверхностного слоя с низкой концентрацией Ni. Формирование неравномерного кремнийсодержащего слоя в аналогичных условиях ПИИМ (образец 21) приводит к возникновению локальных центров коррозионного разрушения (рис. 6, 5) за счет интенсивного окисления участков поверхности, на которых содержание кремния понижено, а никеля – повышено. Данные микроскопии хорошо согласуются с результатами Оже-спектрометрии и электрохимических измерений.

Выводы

1. Модифицирование поверхности TiNi кремнием в условиях плазменно-иммерсионной обработки позволяет сформировать кремнийсодержащие поверхностные слои толщиной до 80 нм с максимальным содержанием Si до 50 ат. % на глубине 5...6 нм, а также кремниевые покрытия толщиной до 300 нм. Плазменно-иммерсионная обработка способствует снижению шероховатости поверхности сплава; обработка в объемной плазме приводит к концентрационной дифференциации поверхностных слоев сплава по глубине, заключающейся в формировании внешних оксидных TiO₂ и SiO₂ плёнок, промежуточного слоя (имеет сложный фазовый состава: аморфный Si, твердый раствор Si в TiNi, Ti₂Ni и Ti₃Ni₄) с пониженным, по сравнению с объемом сплава, содержанием Ni.

2. Модифицирование поверхности никелида титана кремнием в условиях плазменно-иммерсионной обработки приводит к повышению коррозионной стойкости сплава в хлоридсодержащих средах (по сравнению с механически шлифованным и электрополированным образцами), заключающейся в повышении потенциалов интенсивного анодного окисления до 0,9...1,5 В (нас. х.с.э.). Длительная поляризация модифицированных образцов при высоких положительных потенциалах не приводит к коррозионному разрушению поверхностного слоя и выделению ионов никеля в раствор за счет защитного действия поверхностного сплошного кремнийсодержащего слоя.

3. Вид коррозионного разрушения поверхности модифицированных кремнием образцов TiNi после анодной поляризации при высоких положительных потенциалах определяется характером распределения Si в поверхностном слое: сплошные, однородные по содержанию Si слои устойчивы к коррозионному разрушению; неоднородные по содержанию Si слои не предотвращают питтингообразование при высоких положительных потенциалах вследствие локального селективного выделения никеля из поверхностного слоя сплава в раствор.

Работа выполнена при поддержке ФЦП, проект RFMEFI 60414X0031, соглашение № 14.604.21.0031 от 17.06.2014 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Borden T. Shape-Memory Alloys: Forming a Tight Fit // *Mech. Eng.* – 1991. – V. 113. – № 10. – P. 67–72.
- Duerig T., Pelton A., Stöckel D. An overview of nitinol medical applications // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1999. – V. 273–275. – P. 149–160.
- Shape memory alloys for biomedical applications / Ed. T. Yoneyama, S. Miyazaki. – Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2008. – 337 p.
- Es-Souni M., Es-Souni M., Fischer-Brandies H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – V. 381. – P. 557–567.
- Saxholm H.J. Effect of Nickel Compounds in cell culture // *Biochemistry of Nickel.* – New York: Plenum Press, 1993. – P. 165–173.
- Sun Z.L., Wataha J.C., Hanks C.T. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 1997. – V. 34. – № 1. – P. 29–37.
- Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis / R. Koster, M. Sommerauer, J. Kahler et al. // *Lancet.* – 2000. – V. 356. – P. 1895–1897.
- Relating nickel-induced tissue inflammation to nickel release in vivo / J.C. Wataha, N.L. O'Dell, B.B. Singh et al. // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2001. – V. 58. – № 5. – P. 537–544.
- Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents / C. Trépanier, T. Leung, M. Tabrizian et al. // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 1999. – V. 48. – № 2. – P. 165–171.
- Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing / S. Shabalovskaya, G. Rondelli, J. Anderegg et al. // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 2004. – V. 69B. – № 2. – P. 223–231.
- 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.
- Enhanced corrosion resistance and cellular behavior of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with a novel SrO–SiO₂–TiO₂ sol–gel coating / C.Y. Zheng, F.L. Niea, Y.F. Zheng et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – № 13. – P. 5913–5918.
- Haider W., Munroe N. Assessment of Corrosion Resistance and Metal Ion Leaching of Nitinol Alloys // *J. Mat. Eng. Perform.* – 2011. – V. 20. – P. 4–5.
- Milosev I., Kapun B. The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions: Part 1: The effect of surface preparation // *Mater. Sci. Eng.* – 2012. – V. 32. – № 5. – P. 1087–1096.
- Surface modification of Ni–Ti alloys for stent application after magnetoelectropolishing / P. Gill, V. Musaramthota, N. Munroe et al. // *Mat. Sci. Eng. C.* – 2015. – V. 50. – P. 37–44.
- Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications // *Acta Biomaterialia.* – 2008. – V. 4. – № 3. – P. 447–467.
- The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces / S. Shabalovskaya, G. Rondelli, A. Undisz et al. // *Biomaterials.* – 2009. – V. 30. – № 22. – P. 3662–3671.
- Maitz M., Shevchenko N. Plasma-immersion ion-implanted nitinol surface with depressed nickel concentration for implants in blood // *J. Biomed. Mater. Res. A.* – 2006. – V. 76A. – № 2. – P. 356–365.

19. Surface mechanical properties, corrosion resistance, and cytocompatibility of nitrogen plasma-implanted nickel–titanium alloys: A comparative study with commonly used medical grade materials / K.W.K. Yeung, R.W.Y. Poon, P.K. Chu et al. // *J. Biomed. Mat. Res. A.* – 2007. – V. 82A. – № 2. – P. 403–414.
20. Effect of nitrogen ion implantation on in vitro corrosion behaviour of NiTi / R. Barcos, A. Conde, J. de Damborenea, J. Puertolas // *Revista De Metalurgia.* – 2008. – V. 44. – № 4. – P. 326–334.
21. Sun T., Wang L.-P., Wang M. (Ti, O)/Ti and (Ti, O, N)/Ti composite coatings fabricated via PIII for the medical application of NiTi shape memory alloy // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 2011. – V. 96B. – № 2. – P. 249–260.
22. Effect of Silicon, Titanium, Zirconium Ion Implantation on NiTi Biocompatibility / L.L. Meisner, A.I. Lotkov, V.A. Matveeva et al. // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2012. – V. 2012. – P. 1–16.
23. Ni ion release, osteoblast–material interactions, and hemocompatibility of hafnium-implanted NiTi alloy / T. Zhao, Y. Li, X. Zhao et al. // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* – 2012. – V. 100 B. – № 3. – P. 646–659.
24. Surface morphology and plastic deformation of the ion implanted TiNi alloy / L.L. Meisner, V.P. Sivokha, A.I. Lotkov, L.S. Derevyagina // *Physica B.* – 2001. – V. 307. – № 1–4. – P. 251–257.
25. Corrosion resistance of silicon-modified nitinol in artificial physiological solutions / A.I. Lotkov, S.G. Psakhie, L.L. Meisner et al. // *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine.* – 2014. – V. 1. – № 1. – P. 46–52.
26. ГОСТ Р ИСО 10993–15–2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Ч. 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.

Поступила 31.08.2015 г.

UDC 546.82:546.74:54–19:546.28:66.088:620.193

INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION OF NITINOL WITH SILICON USING PLASMA-IMMERSION ION IMPLANTATION ON THE ALLOY CORROSION RESISTANCE IN CHLORIDE-CONTAINING SOLUTIONS

Andrey V. Korshunov,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: korshunov@tpu.ru

Alexander I. Lotkov,

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, Akademicheskii
avenue, Tomsk, 634055, Russia. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Oleg A. Kashin,

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, Akademicheskii
avenue, Tomsk, 634055, Russia. E-mail: okashin@ispms.tsc.ru

Polina V. Abramova,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: polya.bozhko@yandex.ru

Dmitri P. Borisov,

National Research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, 634050,
Russia. E-mail: borengin@mail.ru

The relevance of the research is caused by the need to find a way to increase corrosion resistance of nitinol in chloride-containing solutions. High strength of NiTi combined with ductility and corrosion resistance determine the prospects of application of the alloy under cyclic mechanical and thermal impacts (mining and processing of mineral raw materials, engineering, medicine), so nitinol oxidation and corrosion in chloride solutions (sea water, biological environment) are the subject of intensive study in modern physical chemistry of metallic materials.

The aim of the work was to study the electrochemical behavior and corrosion resistance of nitinol modified with silicon in artificial physiological solutions (0,9 % NaCl, artificial blood plasma).

The methods used in the study: plasma-immersion Si-ion implantation of nitinol surface, profilometry, Auger-spectrometry, optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, cyclic voltammetry.

The results. It was found out that at the surface of nitinol after plasma-immersion ion implantation with silicon the modified Si-containing surface layers up to 80 nm thick are formed, which contain Si up to 50 at. % at 5..6 nm depth, and also Si-coatings of 300 nm thick can be obtained. Treatment of the alloy in plasma allows decreasing roughness of the surface, and leads to formation of outer oxide films (TiO₂, SiO₂) which are resistant to chloride-containing solutions. Between the oxide film and the volume of the alloy there is an intermediate layer (amorphous Si, solid solution of Si in TiNi, Ti₂Ni and Ti₃Ni₄) with decreased Ni concentration regarding to the alloy volume. Continuous, and also homogeneous in composition, thin Si-containing layers are resistant to corrosion damage at high positive potentials in chloride solutions (0,9 % NaCl) due to formation of stable passive films. The value of breakdown potential of Si-modified NiTi de-

depends on the character of silicon and Ni distribution at the alloy surface, its value amounted to 0,9–1,5 V (Ag/AgCl/KCl sat.) for the alloy samples with continuous Si-containing surface layers and with decreased Ni surface concentration. Continuous and homogeneous by Si-contant surface layers are resistant to corrosion damage; non-homogeneous layers do not prevent pitting formation at high positive potentials because of local selective Ni emission from the alloy surface to solution. The paper demonstrates the definite similarity in electrochemical behavior and in morphological changes during anodic oxidation at high positive potentials for NiTi samples, modified with Si under conditions of plasma-immersion and of ion-beam treatment.

Key words:

Nitinol, plasma-immersion ion implantation, surface silicon-containing layers, artificial physiological solutions, cyclic voltammetry, corrosion resistance.

The research was supported by FTP, project RFMEFI 60414X0031, agreement no. 14.604.21.0031, 17.06.2014.

REFERENCES

- Borden T. Shape-Memory Alloys: Forming a Tight Fit. *Mech. Eng.*, 1991, vol. 113, no. 10, pp. 67–72.
- Duerig T., Pelton A., Stöckel D. An overview of nitinol medical applications. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, vol. 273–275, pp. 149–160.
- Shape memory alloys for biomedical applications*. Eds. T. Yoneyama, S. Miyazaki. Cambridge, England, Woodhead Publishing Limited, 2008. 337 p.
- Es-Souni M., Es-Souni M., Fischer-Brandies H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 381, pp. 557–567.
- Saxholm H.J. Effect of Nickel Compounds in cell culture. *Biochemistry of Nickel*. New York, Plenum Press, 1993. pp. 165–173.
- Sun Z.L., Wataha J.C., Hanks C.T. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.*, 1997, vol. 34, no. 1, pp. 29–37.
- Koster R., Sommerauer M., Kahler J. Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis. *Lancet*, 2000, vol. 356, pp. 1895–1897.
- Wataha J.C., O'Dell N.L., Singh B.B. Relating nickel-induced tissue inflammation to nickel release in vivo. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2001, vol. 58, no. 5, pp. 537–544.
- Trépanier C., Leung T., Tabrizian M. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.*, 1999, vol. 48, no. 2, pp. 165–171.
- 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, vol. 69B, no. 2, pp. 223–231.
- 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, vol. 77B, no. 2, pp. 249–256.
- Zheng C.Y., Niea F.L., Zheng Y.F. Enhanced corrosion resistance and cellular behavior of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with a novel SrO–SiO₂–TiO₂ sol–gel coating. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, no. 13, pp. 5913–5918.
- Haider W., Munroe N. Assessment of Corrosion Resistance and Metal Ion Leaching of Nitinol Alloys. *J. Mat. Eng. Perform.*, 2011, vol. 20, pp. 4–5.
- Milosev I., Kapun B. The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions: Part 1: The effect of surface preparation. *Mater. Sci. Eng.*, 2012, vol. 32, no. 5, pp. 1087–1096.
- Gill P., Musaramthota V., Munroe N. Surface modification of Ni–Ti alloys for stent application after magnetoelectropolishing. *Mat. Sci. Eng. C*, 2015, vol. 50, pp. 37–44.
- Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeek J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, no. 3, pp. 447–467.
- Shabalovskaya S., Rondelli G., Undisz A. The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces. *Biomaterials*, 2009, vol. 30, no. 22, pp. 3662–3671.
- Maitz M., Shevchenko N. Plasma-immersion ion-implanted nitinol surface with depressed nickel concentration for implants in blood. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2006, vol. 76A, no. 2, pp. 356–365.
- Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Chu P.K. Surface mechanical properties, corrosion resistance, and cytocompatibility of nitrogen plasma-implanted nickel–titanium alloys: A comparative study with commonly used medical grade materials. *J. Biomed. Mat. Res. A*, 2007, vol. 82A, no. 2, pp. 403–414.
- Barcos R., Conde A., de Damborenea J., Puertolas J. Effect of nitrogen ion implantation on in vitro corrosion behaviour of NiTi. *Revista De Metalurgia*, 2008, vol. 44, no. 4, pp. 326–334.
- 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, vol. 96B, no. 2, pp. 249–260.
- Meisner L.L., Lotkov A.I., Matveeva V.A. Effect of Silicon, Titanium, Zirconium Ion Implantation on NiTi Biocompatibility. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2012, vol. 2012, pp. 1–16.
- Zhao T., Li Y., Zhao X. Ni ion release, osteoblast–material interactions, and hemocompatibility of hafnium-implanted NiTi alloy. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.*, 2012, vol. 100 B, no. 3, pp. 646–659.
- Meisner L.L., Sivokha V.P., Lotkov A.I., Derevyagina L.S. Surface morphology and plastic deformation of the ion implanted TiNi alloy. *Physica B*, 2001, vol. 307, no. 1–4, pp. 251–257.
- Lotkov A.I. Psakhie S.G., Meisner L.L. Corrosion resistance of silicon-modified nitinol in artificial physiological solutions. *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 46–52.
- GOST R ISO 10993–15–2009 *Izdeliya meditsinskiye. Otsenka biologicheskogo deystviya meditsinskikh izdeliy. Ch. 15. Identifikatsiya i kolichestvennoe opredelenie produktov degradatsii izdeliy iz metallov i splavov* [State Standard 10993–15–2009. Medical devices. Evaluation of biological effect of medical devices. P. 15. Identification and quantitative determination of degradation products of devices of metals and alloys]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 16 p.

Received: 31 August 2015.