



Получено: 7.05.2024 г. | Принято: 14.05.2024 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.6.382.391>

Научная статья

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЛАВЕ TiNi ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

А.А.Чуракова^{1, 2}, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., ORCID: 0000-0001-9867-6997 / churakovaa_a@mail.ru
Э.И.Исхакова^{1, 2}, лаборант-исследователь, ORCID: 0009-0001-0907-6146

Аннотация. В представленной статье проведены комплексные исследования микроструктуры и фазового состава сплава до и после электрохимических коррозионных испытаний в растворах 1М HCl, 3М HCl, 1М H₂SO₄, 3М H₂SO₄. Проведенные исследования показали, что коррозионный процесс в сплаве Ti_{49,1}Ni_{50,9} в случае электрохимической коррозии протекал на всех образцах и во всех растворах в виде появления питтингов, а также с продуктами коррозии при испытании в растворах H₂SO₄ с разной концентрацией, в случае 3 М HCl продукты коррозии также были обнаружены на поверхности образцов. Было обнаружено изменение характера микроструктуры в крупнозернистом состоянии в 3М-растворах, в то время как в ультрамелкозернистом состоянии таких изменений не обнаружено.

Ключевые слова: сплавы TiNi, крупнозернистая и ультрамелкозернистая структура, электрохимическая коррозия, растворы кислот, фазовый состав

Для цитирования: А.А. Чуракова, Э.И. Исхакова. Микроструктурные и фазовые изменения в сплаве TiNi после электрохимических коррозионных испытаний. НАНОИНДУСТРИЯ. 2024. Т. 17. № 6. С. 382–391. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.6.382.391>.

Received: 7.05.2024 | Accepted: 14.05.2024 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.6.382.391>

Original paper

MICROSTRUCTURAL AND PHASE CHANGES IN TiNi ALLOY AFTER ELECTROCHEMICAL CORROSION TESTS

А.А.Churakova^{1, 2}, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, ORCID: 0000-0001-9867-6997
Е.И.Iskhakova^{1, 2}, Research Assistant, ORCID: 0009-0001-0907-6146

Abstract. In the presented paper the complex studies of microstructure and phase composition of the alloy before and after electrochemical corrosion tests in solutions of 1M HCl, 3M HCl, 1M H₂SO₄, 3M H₂SO₄ have been carried out. The studies showed that the corrosion process in the alloy Ti_{49,1}Ni_{50,9} in the case of electrochemical corrosion took place on all samples and in all solutions in the form of appearance of pittings, as well as with corrosion products when tested in H₂SO₄ solutions with different concentrations, in the case of 3 M HCl corrosion products were also found on the surface of the samples. A change in microstructure character was found in the coarse grained state in 3 M solutions, while no such change was found in the ultrafine grained state.

Keywords: TiNi alloys, coarse-grained and ultrafine-grained structure, electrochemical corrosion, acid solutions, phase composition

¹ Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, г. Уфа, Россия / Institute of Molecule and Crystal Physics - Subdivision of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

² Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия / Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia



For citation: A.A. Churakova, E.I. Iskhakova. Microstructural and phase changes in TiNi alloy after electrochemical corrosion tests. NANOINDUSTRY. 2024. V. 17. No. 6. PP. 382-391. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.6.382.391>.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы никелида титана в настоящее время широко используются в различных отраслях науки и техники благодаря высоким прочностным характеристикам, коррозионной стойкости и наличию таких свойств, как память формы и сверхэластичность [1-2]. Коррозионная стойкость во многом определяется степенью дефектности материала. Поэтому важно знать особенности коррозионного поведения, влияющие на эксплуатацию материала. Использование сплавов на основе никелида титана в медицине и технике стимулировало обширные исследования электрохимического поведения и коррозионной стойкости этих материалов в различных агрессивных средах [1-5].

В работах [6-28] рассмотрены коррозионные и электрохимические свойства титан-никелевых сплавов. Например, в работе [9] представлены результаты коррозионно-электрохимического поведения титан-никелевых сплавов в кислых растворах (1 н. HCl, 1 н. H₂SO₄). С целью возможного применения титан-никелевых сплавов в качестве катализаторов, снижающих перенапряжение выделения водорода на титановом катоде, в работе [10] представлены результаты электрохимического и коррозионного поведения титан-никелевых сплавов. В работе [24] изучено коррозионно-электрохимическое поведение сплавов титана с никелем в различных кислых хлоридных растворах при повышенных температурах, имея в виду их возможную рекомендацию на применение для установок обессоливания морской воды. Изучаемый никелид титана обладает широкой биологической совместимостью, то есть отсутствием иммунных реакций, воспалительных процессов и, как следствие, отторжение имплантата. В литературе описан многостадийный каскадный ответ костной матрицы на введение имплантата, включающий на первой стадии связывание белков с веществом, а на последних стадиях прорастание кровеносных сосудов, образование костной ткани. На поверхности металлов или сплавов, образующих в биологической среде слой оксидов с электронной проводимостью, адсорбированные белковые макромолекулы могут изменить конформацию из-за электрохимических реакций. Результаты исследований коррозионных характеристик никелида титана противоречивы. Одни представляют никелид титана и как легко поддающимся коррозии, и как устойчивым

к ней, сравнивая его антакоррозионные свойства с чистым титаном [7-28]. В работе [7] описано электрохимическое поведение и коррозионная стойкость никелида титана. В данной работе изучен состав, толщина, структура и электрические свойства анодных пленок в зависимости от времени их формирования в активной среде. Полученные зависимости позволили описать процесс анодного растворения никелида титана в рамках модели селективного растворения одного из компонентов сплава с одновременным окислением второго компонента. Изучение профилей распределения элементов по глубине анодной пленки показало, что градиент концентрации ионов титана и никеля направлен к поверхности, а градиент концентрации по кислороду – в обратную сторону. Защита никелида титана от коррозии, особенно локальной, обусловлена наличием на его поверхности внешнего слоя пленки из оксидов титана, чем плотнее и однороднее по структуре и фазовому составу оксидный слой, тем выше коррозионная стойкость никелида титана и тем ближе он по коррозионным свойствам приближается к титану и сплавам на его основе [7]. Электронографическим анализом установлено, что оксиды титана и никеля в анодной пленке существуют в виде отдельных фаз, а не в виде сложного оксида титана – никеля. Выявлено, что структура оксида титана при малых потенциалах близка к анатазу, а при больших – к рутилу.

Влияние равноканального углового прессования на коррозионные и электрохимические свойства титана рассмотрены в работе [29]. Автором установлено, что титановые сплавы с ультрамелкозернистой структурой в 1М-растворе соляной кислоты и растворе Рингера корродируют с большими скоростями, чем сплавы с крупнозернистой структурой. Показано, что химическое полирование в растворе 200–250 г/л NH₂OH·HCl и NH₄F·HF в течение 1–2 мин при температуре 60–80 °C приводит к существенному повышению коррозионной стойкости в хлоридсодержащих растворах. Несмотря на высокую коррозионную стойкость никелида титана в настоящее время продолжают разрабатываться способы ее повышения. В работе [30] показано влияние обработки поверхности на электрохимическое поведение и коррозионную стойкость титана BT1-00 и никелида титана в 1% водном растворе HCl и 1,5% водном растворе NaCl, имитирующем подобие биологических сред.

Испытывали три группы образцов: № 1 – в состоянии поставки, № 2 – дополнительно обрабатывали в уксусно-хлорном электролите (10% HClO_3 + 90% CH_3COOH + 10 мл H_2O , титановый электрод время обработки 20–90 с), № 3 – обрабатывали в электролите с последующей ионной имплантацией ионов азота. В работе [30] выявлено, что при потенциалах, превышающих 0,5 В, анодное поведение необработанных и обработанных в электролите никелида титана отличается незначительно. Анодное поведение 1-й и 2-й групп образцов имеет существенное различие в начальный период анодного растворения. У обработанного в электролите никелида титана отсутствует участок, обусловленный анодным растворением богатых никелем фаз. От момента начала анодной поляризации до момента адсорбции хлор-ионов поляризационная кривая никелида титана почти полностью соответствует поляризационной кривой обработанного в электролите никелида титана. Оба сплава к моменту начала поляризации находятся в пассивном состоянии, причем стационарные потенциалы различаются незначительно. Процессы анодного растворения у обоих материалов идут с одинаковым торможением, что объясняется тем, что в результате обработки в электролите титан и никелид титана покрываются близкими или одинаковыми по составу оксидами. Анодные поляризационные кривые для 3-й группы образцов, дополнительно обработанные пучком ионов азота, тоже оказались близкими по характеристикам. В работе [30] показано, что титан и никель анодно растворяются пропорционально их атомному содержанию в никелиде титана, при этом отношение ионов титана к никелю в растворе со временем не изменяется. Данное соотношение не зависит от вида коррозионной среды, потенциала и времени анодной поляризации. Растворение никелида титана как химического соединения происходит без накопления на поверхности одного из компонентов. В отличие от рассмотренных способов для повышения коррозионной стойкости использовались: лазерная и плазменная обработка, ионная имплантация, гидроксилапатит, пары TiN , TiCN . Выявлено, что ионная имплантация и лазерная обработка приводят к изменению поверхности, что улучшает сопротивление коррозии. Покрытие нитинола TiN улучшает сопротивление коррозии. Однако деформация, вызванная эффектом памяти формы, может привести к разлому, трещине неоднородных материалов. На основании совокупности приведенных данных можно констатировать, что высокоскоростное анодное растворение никелида титана как с крупнозернистой

(КЗ), так и с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой изучено недостаточно. Данная работа посвящена исследованию микроструктуры и фазового состава после электрохимических коррозионных испытаний в сплаве с большим содержанием никеля.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования был выбран двухкомпонентный сплав системы TiNi . Стехиометрический сплав $\text{Ti}_{49,1}\text{Ni}_{50,9}$, обогащенный никелем, имеет ОЦК решетку, упорядоченную по типу B2 (CsCl) и фазу, обогащенную никелем Ti_2Ni_3 , при этом температуры мартенситных превращений $M_h = -106^\circ\text{C}$, $M_k = -120^\circ\text{C}$, $A_h = -18^\circ\text{C}$, $A_k = 12^\circ\text{C}$, где M_h , M_k – температуры начала и конца прямого мартенситного превращения, а A_h , A_k , соответственно, обратного. Для формирования твердого раствора на основе TiNi и устранения предыстории получения материала осуществляли закалку сплавов из области гомогенности (от 800 °C) в воду. В сплавах TiNi наряду с основной фазой после закалки может присутствовать соединение $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ с ГЦК-структурой типа $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ ($\text{Fd}3\text{m}$) в виде глобулярных включений размером 2–3 мкм, которые образуются как в теле зерна, так и на границах. Для формирования УМЗ-структурь закаленные образцы ($T_{зак} = 800^\circ\text{C}$) сплавов TiNi цилиндрической формы (диаметр 20 мм, длина 100 мм) были подвергнуты восьми циклам равноканального углового прессования по маршруту Вс со скоростью 6 мм/с, угол пересечения каналов (ϕ) составил 120° при температуре 450 °C. Для выявления микроструктуры исходного никелида титана использовали травитель следующего состава: 60% H_2O + 35% HNO_3 + 5% HF . В качестве коррозионных сред использовались следующие растворы: 1 М HCl , 3 М HCl , 1 М H_2SO_4 , 3 М H_2SO_4 . Микроструктура сплавов анализировалась с помощью оптического микроскопа OLYMPUS и с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 2100 для всех исследуемых состояний, структурные исследования образцов после коррозионных испытаний проводились с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием SE-детектора, инвертированного микроскопа AXIO OBSERVER Z1M в режиме темного поля. Параметры электрохимической коррозии определяли с использованием универсального потенциостата-гальваностата Р-2Х "Элинс" в режиме линейной развертки потенциала от -500 до 600 мВ со скоростью 100 мВ/с в рабочих растворах: 1 М HCl , 3 М HCl , 1 М H_2SO_4 ,

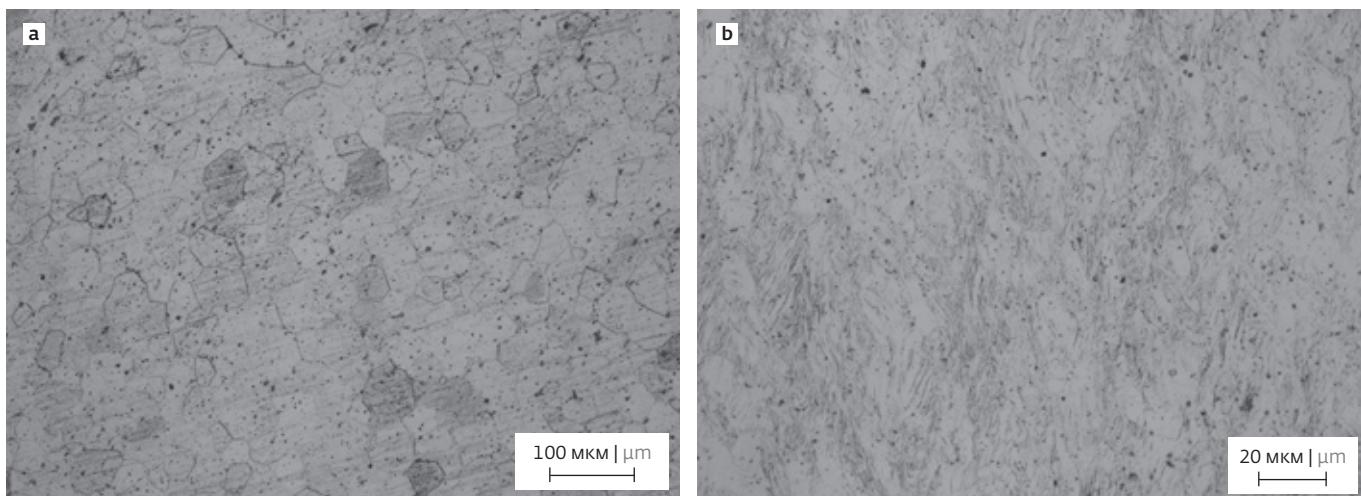


Рис.1. Оптическое изображение микроструктуры сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в крупнозернистом (a) и ультрамелкозернистом (b) состояниях

Fig.1. Optical image of the microstructure of the $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy in coarse-grained (a) and ultrafine-grained (b) states

3М H_2SO_4 в электрохимической ячейке с разделением рабочего электрода и электрода сравнения электролитическим ключом. В качестве электрода сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод ЭСр10101, вспомогательного – стальной пруток. Исследование качественного элементного состава продуктов коррозии на поверхности образцов были получены с рентгеновского фотоэлектронного спектрометра JPS-9010MX (Jeol Ltd., Japan), оснащенного монохроматическим источником рентгеновского излучения $Mg K\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ эВ) с ускоряющим напряжением до 10 кВ и током до 10 мА. Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser ($U=40$ кВ и $I=35$ мА) в диапазоне углов $2\theta=30-120^\circ$ для определения угловых координат рентгеновских линий и параметров решетки B2-аустенита.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В исходном КЗ-состоянии после закалки сплав $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ при комнатной температуре имеет

преимущественно равноосную структуру B2-аустенита с размером зерна около 20 ± 5 мкм (рис.1а), в ультрамелкозернистом состоянии методом оптической металлографии зерна не идентифицируются, можно наблюдать только незначительный рельеф и контраст областей (рис.1б). Структура сплава однофазная, при этом внутри и на границах зерен были обнаружены глобулярные включения размером 0,5–1 мкм, доля которых может занимать до 5 %.

По полученным данным ПЭМ в КЗ-состоянии в микроструктуре сплава наблюдаются границы зерен и тройные стыки зерен, свободные от дислокаций (рис.2а, б). Картина микродифракции соответствует структуре B2-аустенита. В ультрамелкозернистом состоянии также сохраняется аустенитный характер структуры с размером зерна около 200 нм (рис.2с, д).

Результаты электрохимических испытаний сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ представлены на рис.3. По поляризационным кривым электрохимических испытаний был проведен анализ

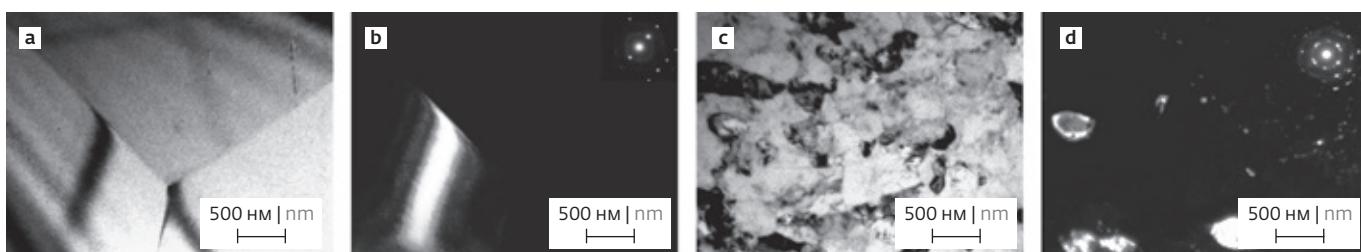


Рис.2. ПЭМ-изображения микроструктуры сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в КЗ-состоянии (а, б), УМЗ-состоянии (с, д)

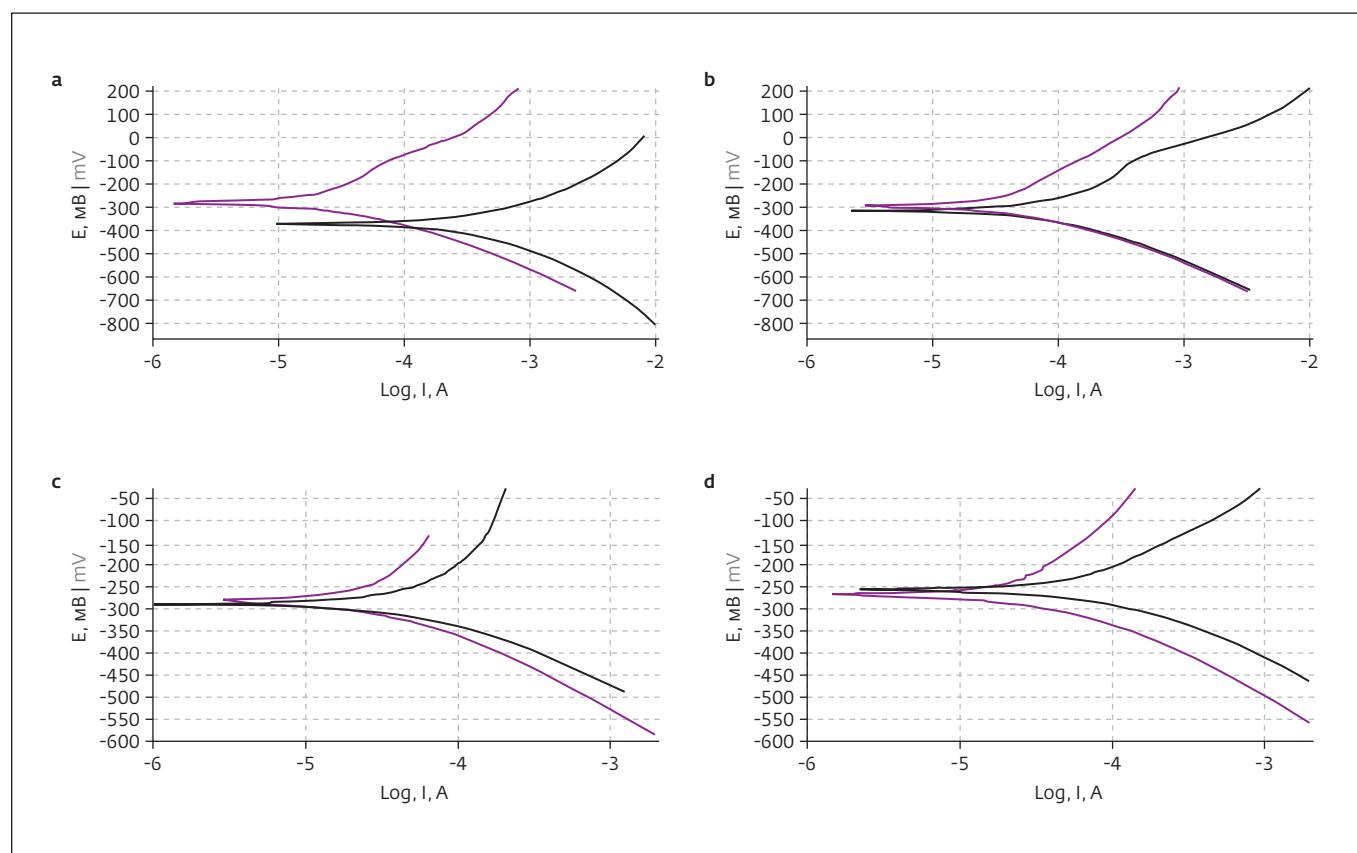


Рис.3. Поляризационные кривые сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в растворе 1 M HCl (a), 3 M HCl (b), в растворе 1 M H_2SO_4 (c), 3 M H_2SO_4 (d), синяя кривая – К3-состояние, красная кривая – УМ3-состояние

Fig.3. Polarisation curves of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy in 1 M HCl solution (a), 3 M HCl solution (b), in 1 M H_2SO_4 solution (c), 3 M H_2SO_4 solution (d), blue curve – CG state, red curve – UFG state

результатов, который показал, что потенциал коррозии в ультрамелкозернистом состоянии выше, а плотность тока коррозии наоборот ниже, чем у крупнозернистого состояния. За исключением испытаний в растворе 3M H_2SO_4 в котором значения в обоих состояниях достаточно близки, это свидетельствует, что ультрамелкозернистое состояние обладает более высокой

коррозионной стойкостью, чем крупнозернистое состояние при электрохимических коррозионных испытаниях (рис.3). Потенциал коррозии снижается с увеличением концентрации растворов кислот на 12–15% для крупнозернистого состояния и на 2–5% для ультрамелкозернистого состояния. Таким образом, увеличение концентрации раствора оказывает меньшее

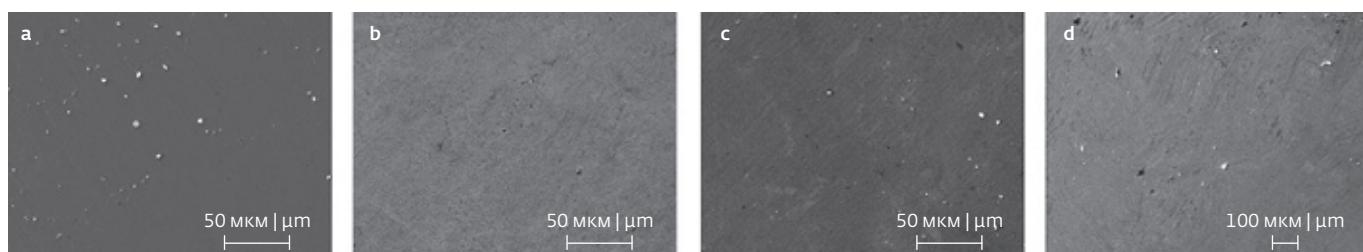


Рис.4. Фотографии поверхности образцов сплава после электрохимических испытаний сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в крупнозернистом (a, c) и ультрамелкозернистом (b, d) состояниях в растворах 1 M (a, b) и 3 M H_2SO_4 (c, d)

Fig.4. Photographs of the surface of alloy samples after electrochemical tests of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy in coarse-grained (a, c) and ultrafine-grained (b, d) states in 1 M (a, b) and 3 M H_2SO_4 (c, d) solutions

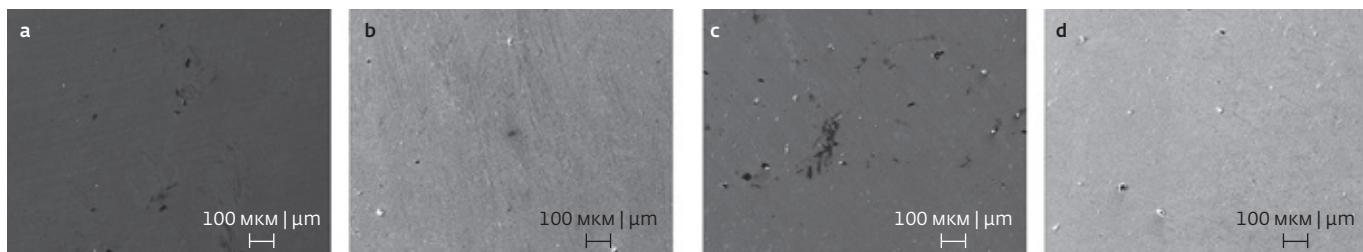


Рис.5. Фотографии поверхности образцов сплава после электрохимических испытаний сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в крупнозернистом (a, c) и ультрамелкозернистом (b, d) состояниях в растворах 1 M (a, b) и 3 M HCl (c, d)

Fig.5. Photographs of the surface of alloy samples after electrochemical tests of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy in coarse-grained (a, c) and ultrafine-grained (b, d) states in 1 M (a, b) and 3 M HCl (c, d)

влияние на ультрамелкозернистое состояние, чем на крупнозернистое.

После электрохимических испытаний был проведен анализ поверхности образцов сплава в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях. На поверхности образцов после электрохимических испытаний в растворах 1 M и 3 M H_2SO_4 наблюдаются значительные коррозионные поражения в виде питтингов (рис.4). В крупнозернистом состоянии питтинги более мелкие и их размер около 1-3 мкм, в то время как в ультрамелкозернистом состоянии питтинги имеют несколько больший диаметр и глубину (рис.4a, b). Объемная доля коррозионных поражений в обоих состояниях примерно одинаковая, также на поверхности образцов наблюдаются продукты коррозии в виде соединения серы. В КЗ-состоянии в 3 M H_2SO_4 размер питтингов составляет около 0,6-0,9 мкм, в то время как в УМЗ-состоянии питтинги имеют размер от 0,8 до 1,3 мкм. Также на поверхности образцов в обоих состояниях наблюдается значительное количество продуктов коррозии в виде соединения серы. В закаленном состоянии продукты коррозии имеют более округлую форму, чем на образцах после деформации (рис.4c, d).

На поверхности образцов после испытаний в растворе HCl наблюдаются коррозионные

поражения в виде питтингов (рис.5). Размеры питтингов в крупнозернистом состоянии варьируются от 0,5 до 1,2 мкм, а в ультрамелкозернистом – от 0,6 до 1,0 мкм (рис.5a, b). Продуктов коррозии практически не наблюдается. На поверхности образцов в концентрированном растворе также наблюдаются питтинговые коррозионные поражения (рис.5c, d). Размеры питтингов в крупнозернистом состоянии достигают нескольких микрометров (до 1,9 мкм), а в УМЗ – до 2 мкм. Объемная доля питтингов в крупнозернистом состоянии несколько больше, чем в ультрамелкозернистом. В 3 M HCl наблюдается значительное количество продуктов коррозии на поверхности образцов.

После коррозионных испытаний в наиболее интересном состоянии (с наибольшей концентрацией растворов) были проведены исследования микроструктуры. В крупнозернистом состоянии в растворе серной кислоты наблюдается наличие в зернах мартенситных пластин, что может свидетельствовать об изменении состава матрицы и обеднение ее никелем (рис.6a, b). В ультрамелкозернистом состоянии лишь в отдельных зернах можно наблюдать наличие мартенсита B19', тем самым демонстрируя большую стабильность структуры в результате коррозионных воздействий (рис.6c, d).

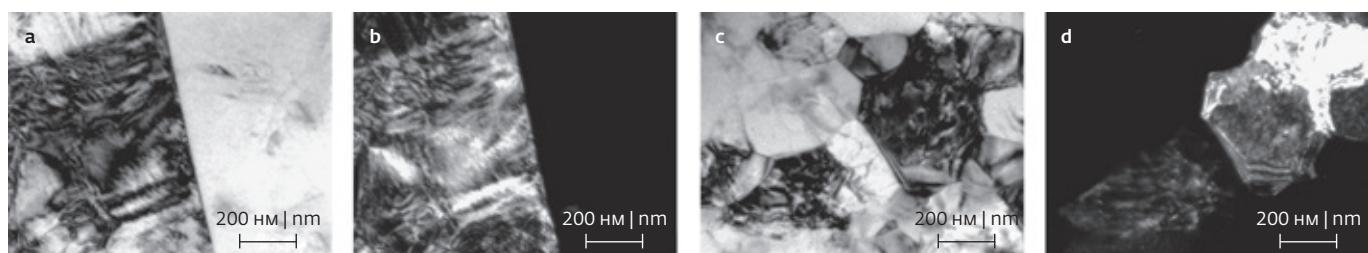


Рис.6. ПЭМ-изображения микроструктуры сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ после коррозионных испытаний в растворе 3 M H_2SO_4 в крупнозернистом (a, b) и ультрамелкозернистом (c, d) состояниях

Fig.6. TEM images of microstructure of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy after corrosion tests in 3 M H_2SO_4 solution in coarse-grained (a, b) and ultrafine-grained (c, d) states

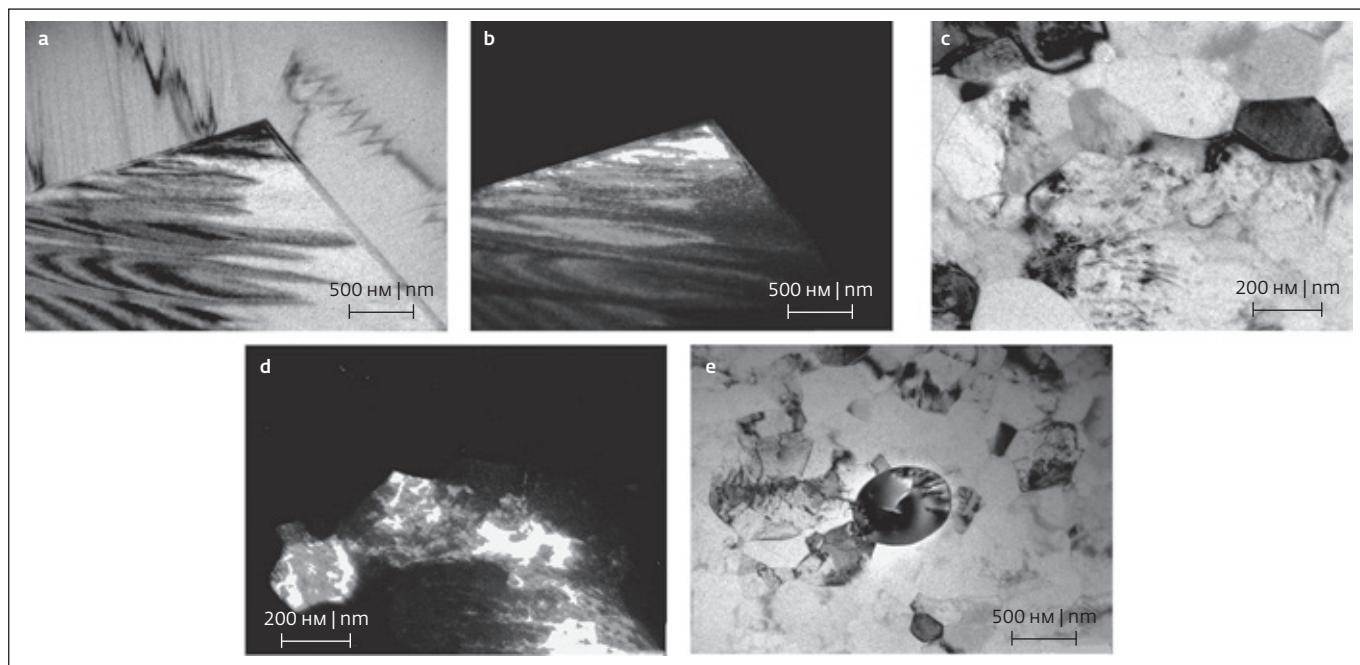


Рис.7. ПЭМ-изображения микроструктуры сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в после коррозионных испытаний в растворе 3 М HCl в крупнозернистом (а, б) и ультрамелкозернистом (с, д) состояниях. Участок микроструктуры, содержащий частицы (е)
 Fig.7. TEM images of microstructure of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy after corrosion tests in 3 M HCl solution in coarse-grained (a, b) and ultrafine-grained (c, d) states. Microstructure area containing particles (e)

Аналогичные исследования после коррозионных испытаний в растворе соляной кислоты показали, что в крупнозернистом состоянии также наблюдается наличие в зернах мартенситных пластин $B19'$, что вероятно вызвано изменением состава матрицы и обеднение ее никелем в процессе коррозионных реакций (рис.7а, б). В ультрамелкозернистом состоянии практически не наблюдается в зернах мартенсита $B19'$, тем самым это показывает большую стабильность структуры в ультрамелкозернистом состоянии в результате коррозионных воздействий, однако, также в структуре можно наблюдать наличие частиц в теле зерен (рис.7с, д). Кроме того, в отдельных областях структуры наблюдается выделение некогерентных частиц фазы $Ti_4Ni_2O_x$ (рис.7д).

Также был проведен рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов сплава после коррозионных испытаний (рис.8). Согласно анализу полученных данных, не наблюдается значительных изменений фазового состава в сплаве, преимущественно он содержит аустенитную фазу с соответствующими пиками (рис.8а, б). В диапазоне углов 2θ от 38,5 до 40 градусов присутствует пик небольшой интенсивности от мартенситной фазы $B19'$, хотя в этом же диапазоне углов возможно присутствие и оксидной фазы, и фазы от частиц вторичных фаз, которые накладываются

друг на друга. Небольшая доля и малая толщина оксида TiO_2 не позволяют идентифицировать ее на рентгенограммах.

ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозионная стойкость материала, в том числе и сплавов с эффектом памяти формы, зависит от уровня коррозионного потенциала и устойчивости пассивного слоя, которые определяются в том числе качеством поверхности [31–36]. Плотность тока коррозии показывает стабильность пассивной пленки на поверхности образцов. Коррозионная стойкость $TiNi$ в крупнозернистом и в ультрамелкозернистом состояниях по данным показателей потенциала коррозии находится примерно на одном уровне в растворах H_2SO_4 , в то время как в растворах HCl в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается более высокая коррозионная стойкость.

Многие исследователи [31–33] считают, что интерметаллические частицы, такие как Ti_2Ni , $TiNi_3$ и Ti_3Ni_4 , могут являться местами для инициирования разрушения пассивных пленок, а затем действовать как предпочтительные места для инициирования ямок/питтингов в сплаве $NiTi$. Вторым фактором, влияющим на коррозионное поведение $TiNi$, является размер зерна [34, 35, 37–38]. Вероятно, именно с этим связано отличие значений потенциала коррозии сплава $TiNi$ в крупнозернистом

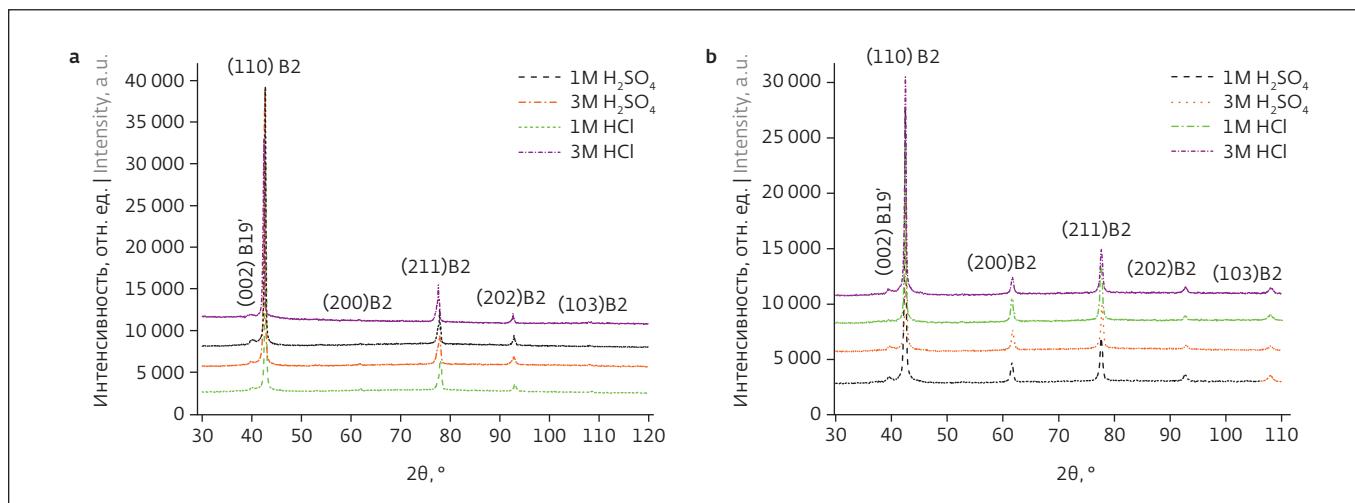


Рис.8. Рентгенограммы сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ после коррозионных испытаний в растворах 1 M и 3 M H_2SO_4 и 1 M и 3 M HCl в крупнозернистом (а) и ультрамелкозернистом состоянии (б)

Fig.8. X-ray patterns of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy after corrosion tests in solutions of 1 M and 3 M H_2SO_4 and 1 M and 3 M HCl in coarse-grained (a) and ultrafine-grained (b) states

и в ультрамелкозернистом состоянии, которое нивелируется в растворах серной кислоты различной концентрации в связи с большей пассивирующей способностью данных растворов.

ВЫВОДЫ

Коррозионный процесс в сплаве $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ при электрохимической коррозии протекал на всех образцах и во всех растворах в виде появления питтингов, а также продуктов коррозии при испытаниях в растворах H_2SO_4 различной концентрации.

При испытаниях в различных растворах при увеличении концентрации коррозионной среды наблюдается увеличение размера (глубины) питтингов как в крупнозернистом, так и в ультрамелкозернистом состоянии. На всех образцах после испытаний в растворах H_2SO_4 (1M и 3M) наблюдаются продукты коррозии в виде округлых соединений серы, за исключением ультрамелкозернистого состояния с концентрацией 3M H_2SO_4 . На этом образце продукты коррозии имеют прямоугольную форму и достигают нескольких микрометров в длину. В растворе соляной кислоты с максимальной концентрацией наблюдается небольшая доля продуктов коррозии. Проведен анализ микроструктуры и фазовый анализ после коррозионных испытаний. Согласно анализу структуры наблюдается изменение состава матрицы в виде образования мартенситных пластин, по данным рентгенофазового анализа существенных изменений не наблюдается, наличие пиков от мартенсита B19' подтверждают данные просвечивающей электронной микроскопии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka X. Ren // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. Iss. 5. PP. 511-678.
2. Yamauchi K. Shape Memory and Superelastic Alloys: Technologies and Applications / K. Yamauchi I. Ohkata K. Tsuchiya S. Miyazaki. Woodhead Publishing, Cambridge, UK. 2011. 232 p.
3. Lecce L. Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structural and Biomedical Applications. Concilio. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK. 2015. 934 p.
4. Zhang J., Somsen T. Simon X., Ding S., Hou S., Ren X., Ren G., Eggeler K., Otsuka J. Leaf-like dislocation substructures and the decrease of martensitic start temperatures: a new explanation for functional fatigue dur-

- ing thermally induced martensitic transformations in coarse-grained Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys Sun // *Acta Mater.* 2012. V. 60. PP. 1999–2006.
5. **Bowers M.L., Chen M., De Graef P.M., Anderson M.J., Mills Scr.** Characterization and modeling of defects generated in pseudoelastically deformed NiTi microcrystals *Mater.* 2014. V. 78-79. PP. 69–72.
 6. **Маршаков И.К., Угай Я.А., Вигдорович В.И.** Фазовые превращения интерметаллических соединений под действием растворов электролитов // *Электрохимия.* 1966. Вып. 2. С. 254–258.
 7. **Мейснер Л.Л., Сивоха В.П., Лотков А.И., Бармина Е.Г.** Коррозионные свойства сплавов квазибинарного разреза TiNi TiAu в биохимических растворах // *Физика и химия обработки материалов.* 2006. № 1. С. 78–84.
 8. **Abramova P.V., Korshunov A.V., Lotkov A.I., Mejsner L.L., Mejsner S.N., Baturin A.A., Kopylov V.I., and Semin V.O.** The Influence of Nitinol Structure on Oxidation Features when Heated and on Corrosion Resistance in Chloride-Containing Solutions, *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* (in Russian), 2013, Vol. 323. No. 3. P. 88.
 9. **Устинская Т.Н.** Состав, электрохимические и защитные свойства анодных пленок на интерметаллиде TiNi / *Электрохимия.* 1987. Вып. 23. С. 254–259.
 10. **Коссый Г.Г., Трусов Г.Н., Гончаренко Б.А., Михеев В.С.** Коррозионно-электрохимические характеристики интерметаллидов титана с никелем в кислых растворах // *Защита металлов.* 1978. Т. 14. № 6. С. 662–666.
 11. **Степанова Т.П., Красноярский В.В., Томашов Н.Д., Дружинина И.П.** Влияние никеля на анодное поведение титана в речной воде // *Защита металлов.* 1978. Вып. 14. № 2. С. 169–171.
 12. **Дерягина О.Г., Палеолог Е.Н., Акимов А.Т., Дагуров В.Г.** Электрохимическое поведение анодно-окисленных Ni-Ti-сплавов в сульфатных растворах, содержащих хлор-ионы // *Электрохимия.* 1980. Т. 16. Вып. 12. С. 1828–1833.
 13. **Tan L., Dodd R.A., Crone W.C.** Corrosion and wear corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation // *Biomaterials.* 2003. Vol. 24. P. 3931–3939.
 14. **Okazaki Y.** Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without
 - Aland V.Y. Okazaki S. Rao Y // *Biomaterials.* 1998. Vol. 19. PP. 1197–1215.
 15. **Hofman A.** Classes of materials used in medicine// *Biomaterials Science* Academic Press. 1996. PP. 37–50.
 16. **Shabalovskaya S.A.** Surface, corrosion, and biocompatibility aspects of nitinol as an implant material // *Bio-Medical materials and Engineering.* 2002. Vol. 12. PP. 69–109.
 17. **Chenglong Liu, Deping Hu, Jun Xu, Dazhi Yang, Min Qi.** In vitro electrochemical corrosion behaviour of functionally graded diamound-like carbon coatings on biomedical Nitinol alloy // *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 496. PP. 457–462.
 18. **Shevchenko N., Pham M.-T., Maitz M.F.** Studies of surface modified NiTi alloy // *Applied Surface Science.* 2004. Vol. 235. PP. 126–131.
 19. **Vandenkerckhove R., Chandrasekaran M., Vermaut P., Portier R., Delacy L.** Corrosion behaviour of a supere-lastic Ni-Ti alloys // *Materials Science and Engineering.* 2004. Vol. 378. PP. 532–536.
 20. **Denton M., Earthman J.C.** Corrosion evaluation of wear tested nitinol wire // *Materials Science and Engineering.* 2005. Vol. 25. PP. 276–281.
 21. **Xiao Xu.** Shock synthesis and characterization of nanostructured NITINOL alloy/ Naresh Thadhani // *Materials Science and Engineering A.* 2004. V. 384. PP. 194–201.
 22. **Primak O., Bogdanski D.** Morphological characterization and vitro biocompatibility of a porous nickel-titanium alloy // *Biomaterials.* 2005. Vol. 26. PP. 5801–5807.
 23. **Tan L.** Corrosion and wear- corrosion beraviour of NiTi modified by plasma source ion implantation // *Biomaterials.* 2003. Vol. 24. PP. 3931–3939.
 24. **Starosvetsky D., Gotman I.** Corrosion behaviour of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy // *Biomaterials.* 2001. Vol. 22. PP. 1853–1859.
 25. **Казарин В.И., Томашов Н.Д., Михеев В.С., Гончаренко Б.А.** Влияние никеля на электрохимические и коррозионные свойства титана в кислых растворах хлористого натрия // *Защита металлов.* 1976. Т. 12. № 3. С. 268–271.
 26. **Шмаков М., Михеев В.С.** Исследование коррозионной стойкости металлического соединения гамма Ti -Ni в растворах серной кислоты при 20°C // *Химико-фармацевтический журнал.* 1973. № 9. С. 51–53.
 27. **Шмаков М.** Исследование скорости коррозии титано никелевых сплавов в водном растворе серной кислоты при 20°C // *Химико-фармацевтический журнал.* 1973. № 10. С. 52–55.



28. Мовчан Б.А., Ягупольская Л.П. Влияние примесей, деформации и отжига на электрохимические свойства никеля // Защита металлов. 1969. Вып.5, № 5. С. 515–516.
29. Чернышова Ю.В. Закономерности влияния объемной поверхностной структуры на электрохимическую коррозию имплантов из сплавов на основе титана и никелида титана / Автореферат диссертации кандидата технических наук. М., 2008.
30. Балынов А.Г. Высокоскоростное анодное растворение и взаимодействие с внешними средами металлов с ультрамелкозернистой структурой для разработки технологических процессов формообразования. Автореферат диссертации кандидата технических наук. Уфа, 2002.
31. Ionita D., Caposi M., Demetrescu I., Ciucă S., Gherghescu I.A. Effect of artificial aging conditions on corrosion resistance of a TiNi alloy // Materials and Corrosion. 2015. Vol. 66, no. 5. PP. 472–478.
32. Yan X.J., Yang D.Z. Corrosion resistance of a laser spot-welded joint of NiTi wire in simulated human body fluids // J. Biomed. Mater. Res. A. 2006. Vol. 77. PP. 97–102.
33. Yan X.J., Yang D.Z., Liu X.P. Corrosion behavior of a laser-welded NiTi shape memory alloy // Mater. Charact. 2007. Vol. 58. PP. 623–628.
34. Man H.C., Cui Z.D., Yue T.M. Corrosion properties of laser surface melted NiTi shape memory alloy // Scr. Mater. 2001. Vol. 45. PP. 1447–1453.
35. Chan C.W., Man H.C., Yue T.M. Susceptibility to stress corrosion cracking of NiTi laser weldment in Hanks' solution // Corrosion Sci. 2012. Vol. 57. PP. 260–269.
36. Chan C.W., Man H.C., Yue T.M. Susceptibility to environmentally induced cracking of laser-welded NiTi wires in Hanks' solution at open-circuit potential // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 544. PP. 38–47.
37. Chan C.W., Man H.C., Yue T.M. Effect of post-weld heat-treatment on the oxide film and corrosion behaviour of laser-welded shape memory NiTi wires // Corrosion Sci. 2012. Vol. 57. PP. 158–167.
38. Liu K.T., Duh J.G. Grain size effects on the corrosion behavior of Ni50.5Ti49.5 and Ni45.6Ti49.3Al5.1 films // J. Electroanal. Chem. 2008. Vol. 618. PP. 45–52.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



Шалимов А.С.

Случайные процессы

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2024. – 142 с.

ISBN 978-5-94836-685-2

Цена 840 руб.

Учебное пособие посвящено изучению теоретических и практических вопросов в области теории случайных процессов. Рассмотрены теоретические аспекты законов распределения и моментных функций, преобразования Фурье, корреляционных функций и спектральной плотности случайных процессов, а также линейных и нелинейных преобразований случайных величин. Каждая глава сопровождается примерами решения типовых задач, большая часть которых сосредоточена в последней главе – «Линейные и нелинейные преобразования случайных величин».

Для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 01.03.04 «Прикладная математика» и 11.03.01 «Радиотехника», а также для аспирантов и инженеров, занимающихся исследованиями в области разработки цифровых фильтров.

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

125319, Москва, а/я 91; тел.: +7 495 234-0110; факс: +7 495 956-3346; e-mail: knigi@technosphera.ru; sales@technosphera.ru