



Получено: 27.09.2022 г. | Принято: 30.09.2022 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.48.57>

Научная статья

КОРРОЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАРТЕНСИТНОГО СПЛАВА $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.А.Чуракова^{1,2}, к.ф.-м.н., науч. сотр., ORCID: 0000-0001-9867-6997 / churakovaa_a@mail.ru
Э.М.Каюмова^{2,3}, аспирант, лаборант, ORCID: 0000-0001-9636-9184

Аннотация. В статье рассмотрено коррозионное поведение мартенситного сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях в различных растворах. В крупнозернистом состоянии существенных коррозионных повреждений не наблюдается, продукты коррозии хорошо заметны в темном поле, снятом с помощью инвертированного микроскопа. В ультрамелкозернистом состоянии наблюдаются значительные коррозионные повреждения в виде питтингов, размер которых составляет несколько микрометров. Рентгенофазовый анализ сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ позволил определить наличие высокой доли (более 70 %) гидрида $TiNiH_{1.4}$ в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний, тогда как доля гидрида в крупнозернистом состоянии составляет менее 2%. Сплав $TiNi$ содержит фазу Ti_2Ni , обогащенную Ti , как в крупнозернистом, так и в ультрамелкозернистом состоянии. Причем в ультрамелкозернистом состоянии ее доля в шесть раз выше. Кроме того, в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается 5,3% фазы $Ti_3Ni_3O_x$, в то время как в крупнозернистом состоянии данной фазы не было обнаружено. Также наблюдается перераспределение фазы матрицы $TiNi$ в ультрамелкозернистом состоянии.

Ключевые слова: коррозионные исследования, сплавы с эффектом памяти формы, гравиметрический метод, сканирующая электронная микроскопия, гидрид $TiNiH$

Для цитирования: А.А. Чуракова, Э.М. Каюмова. Коррозионные исследования мартенситного сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ в различных структурных состояниях гравиметрическим методом. НАНОИНДУСТРИЯ. 2023. Т. 16, № 1. С. 48-57. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.48.57>

Received: 27.09.2022 | Accepted: 30.09.2022 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.48.57>

Original paper

CORROSION STUDIES OF THE $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ MARTENSITIC ALLOY IN DIFFERENT STRUCTURAL STATES BY THE GRAVIMETRIC METHOD

A.A.Churakova^{1,2}, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Researcher, ORCID: 0000-0001-9867-6997 / churakovaa_a@mail.ru
E.M.Kayumova^{2,3}, Postgraduate, Laboratory assistant, ORCID: 0000-0001-9636-9184

Abstract. The paper considers the corrosion behavior of the $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ martensitic alloy in coarse-grained and ultrafine-grained states in various solutions. In the coarse-grained state, no significant corrosion damage is

¹ Институт физики молекул и кристаллов, обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, 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 государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия / Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия / Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia



observed; corrosion products are clearly visible in a dark field taken with an inverted microscope. In the ultrafine-grained state, significant corrosion damage is observed in the form of pitting which size is several micrometers. X-ray phase analysis of the $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ alloy made it possible to determine the presence of a high proportion (more than 70%) of $TiNiH_{1.4}$ hydride in the ultrafine-grained state after corrosion tests while the proportion of hydride in the coarse-grained state is less than 2%. The TiNi alloy contains the Ti_2Ni phase enriched with Ti, both in the coarse-grained and ultrafine-grained states. Moreover, in the ultrafine-grained state its share is 6 times higher. In addition, 5.3% of the $Ti_3Ni_3O_x$ phase is observed in the ultrafine-grained state, while this phase was not found in the coarse-grained state. There is also a phase redistribution of the TiNi matrix in the ultrafine-grained state.

Keywords: corrosion study, shape memory alloys, gravimetric method, scanning electron microscopy, TiNiH hydride

For citation: A.A. Churakova, E.M. Kayumova. Corrosion studies of the $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ martensitic alloy in different structural states by the gravimetric method. NANOINDUSTRY. 2023. V. 16, no. 1. PP. 48–57. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.48.57>

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе никелида титана относятся к сплавам с эффектом памяти формы (ЭПФ), которые широко применяются в качестве функциональных материалов в самых различных отраслях [1–5]. Как известно, благодаря способности восстанавливать значительную неупругую деформацию, данный сплав нашел широкое применение в космонавтике, медицине и промышленности. Многочисленные исследования также показали, что наноструктурированные образцы TiNi имеют высокие коррозионно-стойкие свойства, в связи с чем данный сплав является одним из лучших медицинских металлических материалов. Использование данного материала в медицине и технике дало начало широким исследованиям электрохимического поведения и коррозионной стойкости этих сплавов в различных агрессивных средах [6–14].

Использование сплавов на основе никелида титана в медицине и технике стимулировало широкие исследования электрохимического поведения и коррозионной стойкости этих материалов в различных агрессивных средах. В литературе [15] описаны коррозионные свойства крупнозернистого нитинола и показано, что он в средах, моделирующих физиологические жидкости, подобные человеческим, хорошо пассивируется. Установлено, что на нитиноле при наличии биосреды образуется пассивный оксидный слой, на котором формируются покрытия из фосфата кальция и TiO. В связи с этим интересно рассмотреть коррозионные и электрохимические свойства сплавов нитинола в различных структурных состояниях, ввиду уникальных физических и физико-механических свойств материалов в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состоянии в кислотных и солевых средах.

В работе [16] было проведено исследование коррозионных и электрохимических свойств сплавов

на основе никелида титана в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях. В результате поляризационных исследований установлено, что происходит снижение коррозионной стойкости нитинола в УМЗ-состоянии (для обоих сплавов) практически во всех средах, как в растворах соляной кислоты, так и в растворе хлорида натрия, что обусловлено увеличением протяженности границ количества дефектов структуры. Поляризационные кривые, потенциалы коррозии, а также микрофотографии поверхности после контакта с коррозионными средами свидетельствуют о повышении устойчивости нитинола в УМЗ-состоянии в растворе серной кислоты по сравнению с крупнозернистым состоянием. Также в некоторых работах было установлено, что сплав в аустенитном состоянии более коррозионностоек, так как обладает меньшим количеством дефектов по сравнению с мартенситным состоянием. В пассивирующих средах, вследствие блокировки активных центров (дислокаций) молекулами воды с образованием плотных поверхностных слоев, сплавы в УМЗ-состоянии более коррозионностойки по сравнению с КЗ-состоянием [16]. Но, несмотря на большой объем исследований коррозионного поведения сплавов TiNi, в литературе отсутствуют систематические данные по коррозии никелида титана с ультрамелкозернистой структурой; не выявлены общность и различие в коррозионных свойствах никелида титана в аустенитном и мартенситном состояниях. Данная работа посвящена исследованию поверхности образцов сплавов TiNi после коррозионных испытаний в различных структурных состояниях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов исследования был выбран бинарный мартенситный сплав $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$.



Данный сплав при комнатной температуре имеет структуру B19' моноклинного мартенсита, температуры фазовых превращений равны $M_n = 63$ °С, $M_k = 40$ °С, $A_n = 94$ °С, $A_k = 110$ °С. Для формирования твердого раствора на основе TiNi был проведен гомогенизирующий отжиг при температуре 800 °С с последующей быстрой закалкой в воду. Средний размер зерен закаленного сплава составил около 100 мкм, данное состояние принято за крупнозернистое (КЗ). Химический состав сплава, на котором проводились исследования, в соответствии с сертификатом поставки представлен в табл.1.

Для формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры закаленные образцы были подвергнуты восьми циклам равноканального углового пресования по маршруту B_c со скоростью 6 мм/с, угол пересечения каналов (ϕ) составил 120° при температуре 400 °С. Прочностные характеристики сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в исследуемых состояниях представлены в табл.2.

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: 3 % $NaCl$, растворы кислот – 1 М HCl , 3 М HCl , 1 М H_2SO_4 , 3 М H_2SO_4 , водный раствор $NaCl$ и H_2SO_4 . Исследование микроструктуры проводилось на оптическом металлографическом микроскопе OLYMPUS GX51, структурные исследования образцов после коррозионных испытаний проводились с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV. Съемка

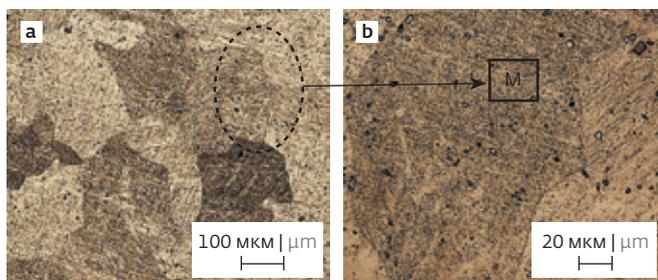


Рис.1. Микроструктура сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в закаленном состоянии (ОМ). На фотографии (b) показан выделенный участок с большим увеличением, стрелочкой отмечен мартенситный рельеф

Fig.1. Microstructure of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy in the hardened state (OM). Image (b) shows a selected area at high magnification, the arrow marks the martensitic relief

проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием SE-детектора, инвертированного микроскопа AXIO OBSERVER Z1M в режиме темного поля. Перед испытаниями заранее приготовленные образцы взвешивали на аналитических весах, образцы помещали в эксикатор, где испытуемый образец контактировал с агрессивной средой при температуре (25 °С). Образцы помещали в раствор на определенное время до появления заметных следов коррозии. После испытаний образцы промывали водой, обрабатывали спиртом, сушили и взвешивали на аналитических весах. Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV ($U=40$ кВ и $I=35$ мА) в диапазоне углов $2\theta=30-120^\circ$ для определения угловых

Таблица 1. Химический состав сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$
Table 1. Chemical composition of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy

Состав Composition	Примеси, ат. % Impurities, at. %				
	С	Н	О	Н	Остал.
$Ti_{50,0}Ni_{50,0}$	0,0372	0,001	0,0167	0,0003	<0,4

Таблица 2. Механические свойства сплава TiNi
Table 2. Mechanical properties of the TiNi alloy

Состояние State	σ_B , МПа МПа	σ_T , МПа МПа	σ_M , МПа МПа	δ , %
КЗ CG	845	430	230	60
УМЗ UFG	1065	935	250	44,5

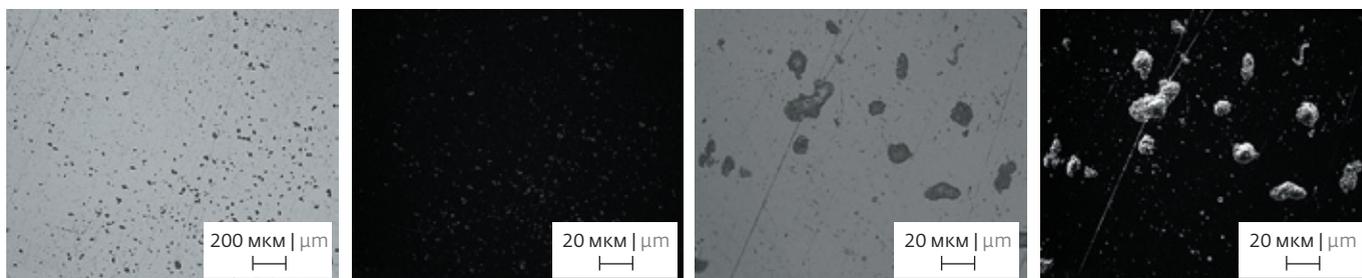


Рис.2. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе $1M H_2SO_4$ в крупнозернистом состоянии

Fig.2. Photographs of the surface of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a $1M H_2SO_4$ solution in the coarse-grained state

координат рентгеновских линий и определения фазового состава образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис.1 представлены фотографии с оптического микроскопа поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в крупнозернистом состоянии.

На рис.2 показаны структуры поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в крупнозернистом состоянии после коррозионных испытаний в $1M$ растворе H_2SO_4 с временем выдержки – 30 суток. При заданной концентрации раствора заметных коррозионных повреждений не наблюдается. На поверхности образцов наблюдаются только продукты коррозии. Объемная доля продуктов коррозии на поверхности образцов до $45 \pm 2\%$, размер варьируется от 3 до 25 мкм.

Коррозионные испытания в $1M HCl$ также не приводят к повреждению образцов, сопровождающемуся незначительной потерей веса образца, на поверхности наблюдаются продукты коррозии, объемная доля составляет около 15 % при максимальном времени выдержки (рис.3).

Исследования в 3% $NaCl$ показали, что по сравнению с испытаниями в кислых растворах продуктов

коррозии меньше (рис.4). Максимальное количество продуктов коррозии на поверхности образцов наблюдается через 30 суток выдержки.

Исследования образцов после коррозионных испытаний в $3M HCl$ показали, что объемная доля продуктов коррозии и коррозионных повреждений увеличивается незначительно, питтинговой коррозии не наблюдается (рис.5). Размер продуктов коррозии составляет до нескольких микрометров, однако объемная доля продуктов коррозии невысокая.

Исследования в растворе $3M H_2SO_4$ показали, что через 30 дней вес образца уменьшился на 5%, однако в некоторых областях образца наблюдаются коррозионные повреждения в виде питтингов различного размера, но преимущественно даже в растворе с большой концентрацией кислоты наблюдаются лишь продукты коррозии (рис.6).

На рис.7 представлена микроструктура сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в ультрамелкозернистом состоянии до коррозионных испытаний. В состоянии после РКУП наблюдается большая доля частиц (рис.7b).

На рис.8 показаны структуры поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний в $1M$

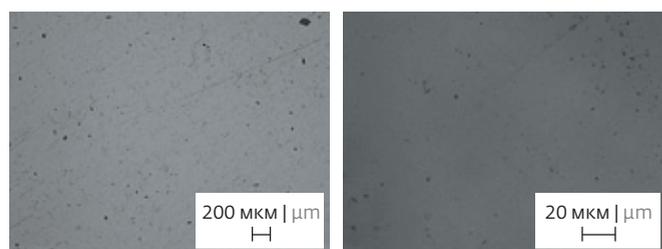


Рис.3. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе $1M HCl$ в крупнозернистом состоянии

Fig.3. Photographs of the surface of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a $1M HCl$ solution in the coarse-grained state

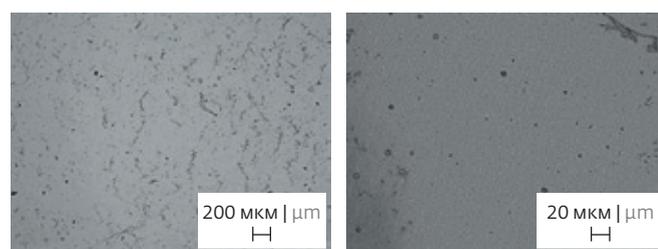


Рис.4. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе $3\% NaCl$ в крупнозернистом состоянии

Fig.4. Photographs of the surface of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a $3\% NaCl$ solution in the coarse-grained state

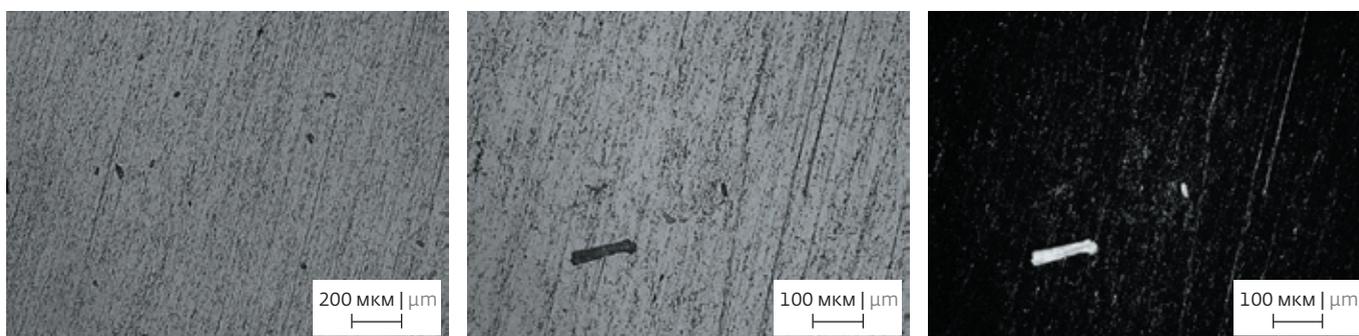


Рис.5. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе 3М HCl в крупнозернистом состоянии

Fig.5. Photographs of the surface of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a 3M HCl solution in the coarse-grained state

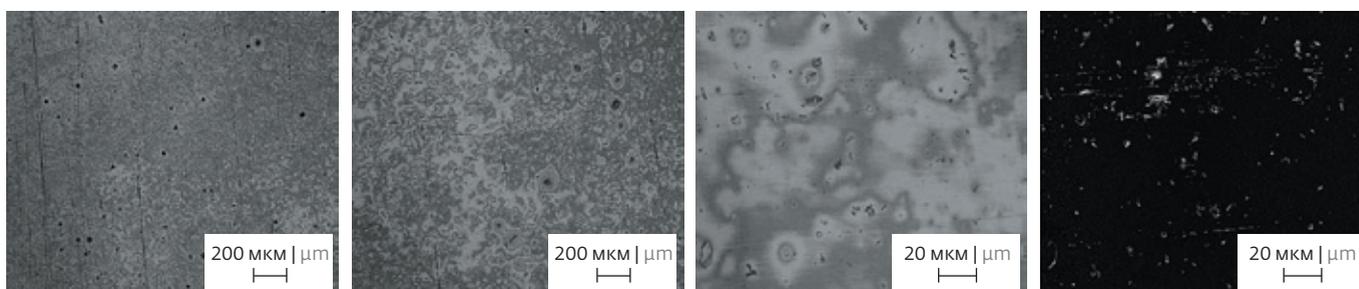


Рис.6. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе 3М H_2SO_4 в крупнозернистом состоянии

Fig.6. Photographs of the surface of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a 3M H_2SO_4 solution in the coarse-grained state

растворе H_2SO_4 с выдержкой в растворе в течение 30 суток. При заданной концентрации раствора значительных коррозионных повреждений не наблюдается. На поверхности образцов наблюдаются продукты коррозии. При этом съемка при больших увеличениях показывает наличие неглубоких питтинговых коррозионных повреждений размером меньше 1 мкм.

Коррозионные испытания в 1М HCl также не приводят к повреждению образцов, сопровождающемуся незначительной потерей веса образца (менее 1%), на поверхности наблюдаются продукты коррозии, которые наиболее ярко наблюдаются в темнопольном режиме съемки, в некоторых случаях наблюдается точечная коррозия (рис.9).

Исследования в 3% NaCl показали, что по сравнению с испытаниями в кислых растворах продуктов коррозии значительно меньше (рис.10). Изменение массы образца после выдержки в растворе в течение 30 суток составляет 0,5%.

Исследования образцов после коррозионных испытаний в 3М HCl показали, что по мере увеличения времени выдержки в коррозионной среде объемная доля продуктов коррозии и коррозионных

повреждений увеличивается незначительно до 30 дней (рис.11a, b). Но значительных коррозионных повреждений не наблюдается.

Исследования в растворе 3М H_2SO_4 показали, что достаточно равномерно распределены коррозионные повреждения размером несколько микрометров в диаметре, однако стоит отметить, что потеря веса составляет всего 2%. На поверхности

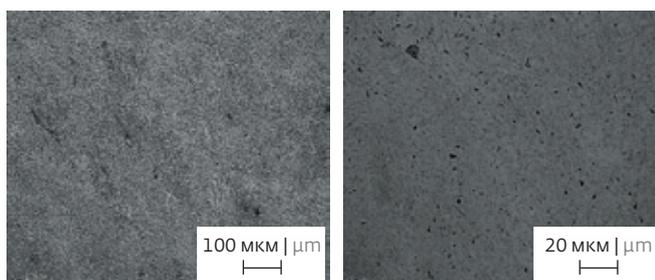


Рис.7. Фотографии структуры образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ до коррозионных испытаний в ультрамелкозернистом состоянии

Fig.7. Photographs of the structure of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples before corrosion tests in the ultrafine-grained state

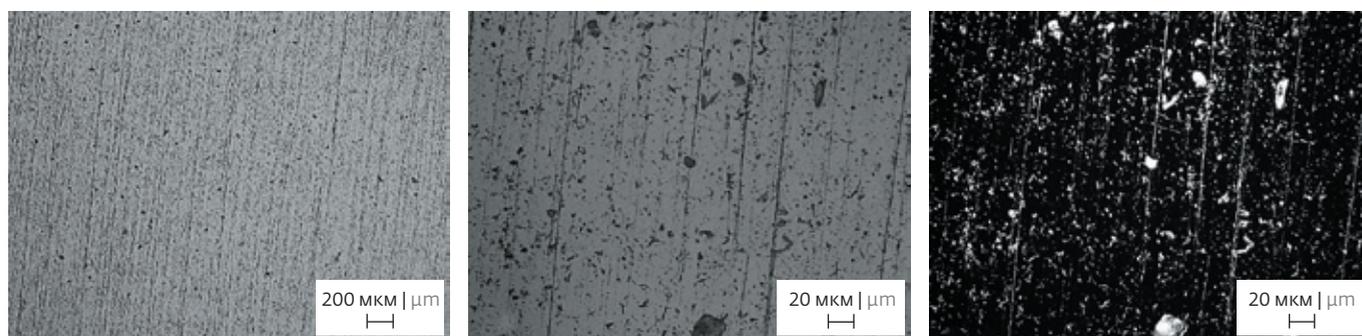


Рис.8. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе $1M H_2SO_4$ в ультрамелкозернистом состоянии

Fig.8. Photographs of the surface of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a $1M H_2SO_4$ solution in the ultrafine-grained state

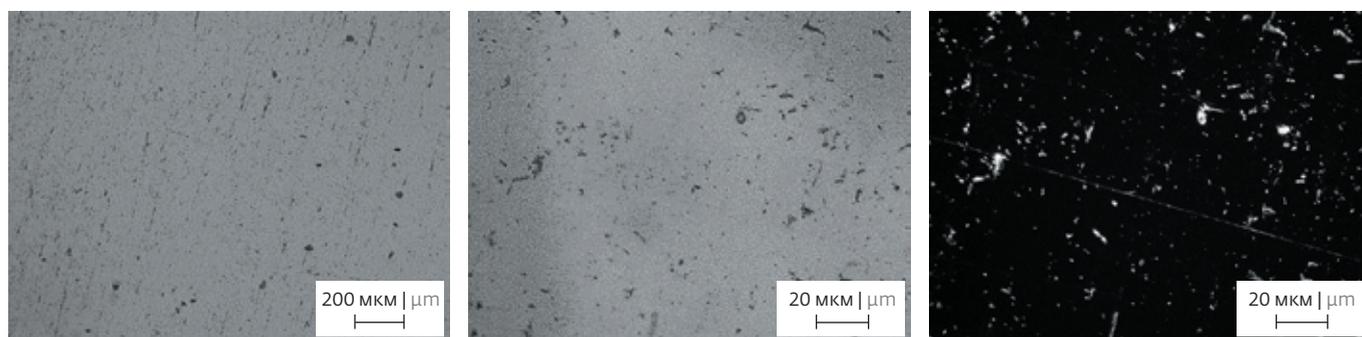


Рис.9. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе $1M HCl$ в ультрамелкозернистом состоянии

Fig.9. Photographs of the surface of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a $1M HCl$ solution in the ultrafine-grained state

наблюдаются продукты коррозии, выделяющиеся как в светлопольном режиме, так и в темнопольном (рис.12).

Исследования сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ проводились также в водном растворе $NaCl$ и H_2SO_4 в течение

месяца. Результаты анализа поверхности представлены на рис.13. В крупнозернистом состоянии существенных коррозионных повреждений не наблюдается, продукты коррозии хорошо заметны в темном поле, снятом с помощью инвертированного микроскопа. В ультрамелкозернистом состоянии наблюдаются значительные коррозионные повреждения в виде питтингов, размер которых составляет несколько микрометров. Рассчитанная по данным гравиметрии скорость коррозии равна $v_{K3} = 0,015 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ и $v_{yM3} = 5,41 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Таким образом, скорость коррозии в ультрамелкозернистом состоянии значительно выше, чем в крупнозернистом, что можно объяснить и большей плотностью дефектов и фазовой составляющей. Однако показатели коррозии могут быть несколько завышены, что требует проведения дополнительных исследований. Но в целом, расчеты подтверждают данные, полученные инструментальными методами исследования.

Также для более подробного анализа были проведены исследования поверхности образцов и продуктов коррозии на растровом электронном микроскопе

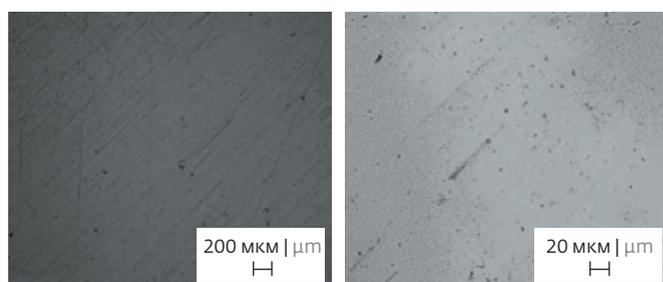


Рис.10. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе $3\% NaCl$ в ультрамелкозернистом состоянии

Fig.10. Photographs of the surface of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a $3\% NaCl$ solution in the ultrafine-grained state

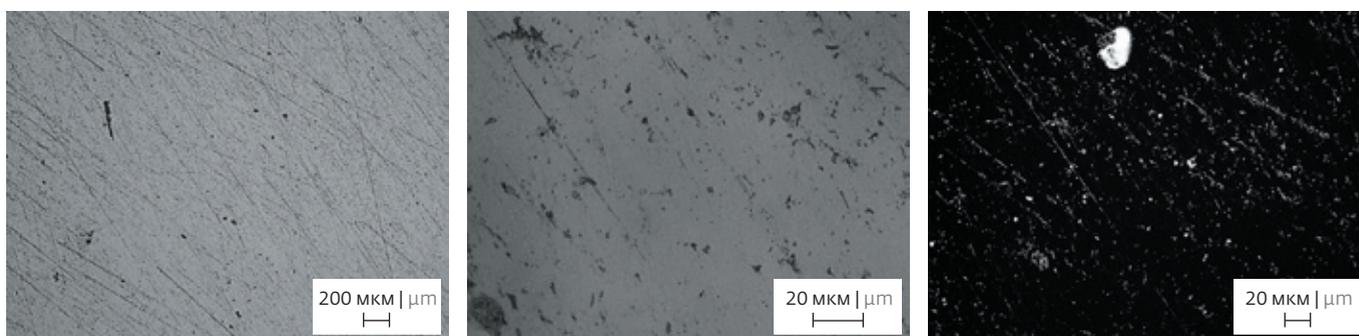


Рис.11. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе 3М HCl в ультрамелкозернистом состоянии

Fig.11. Photographs of the surface of $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a 3M HCl solution in the ultrafine-grained state

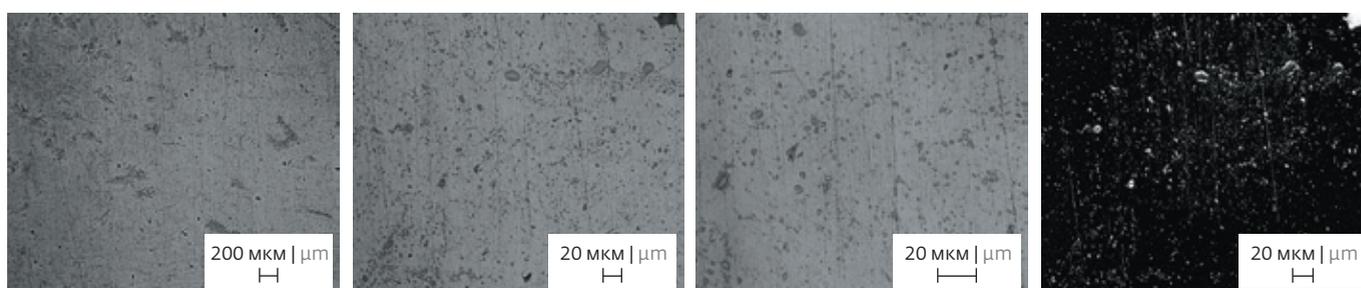


Рис.12. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$, полученные с использованием оптического микроскопа в растворе 3М H_2SO_4 в ультрамелкозернистом состоянии

Fig.12. Photographs of the surface of $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ alloy samples obtained using an optical microscope in a 3M H_2SO_4 solution in the ultrafine-grained state

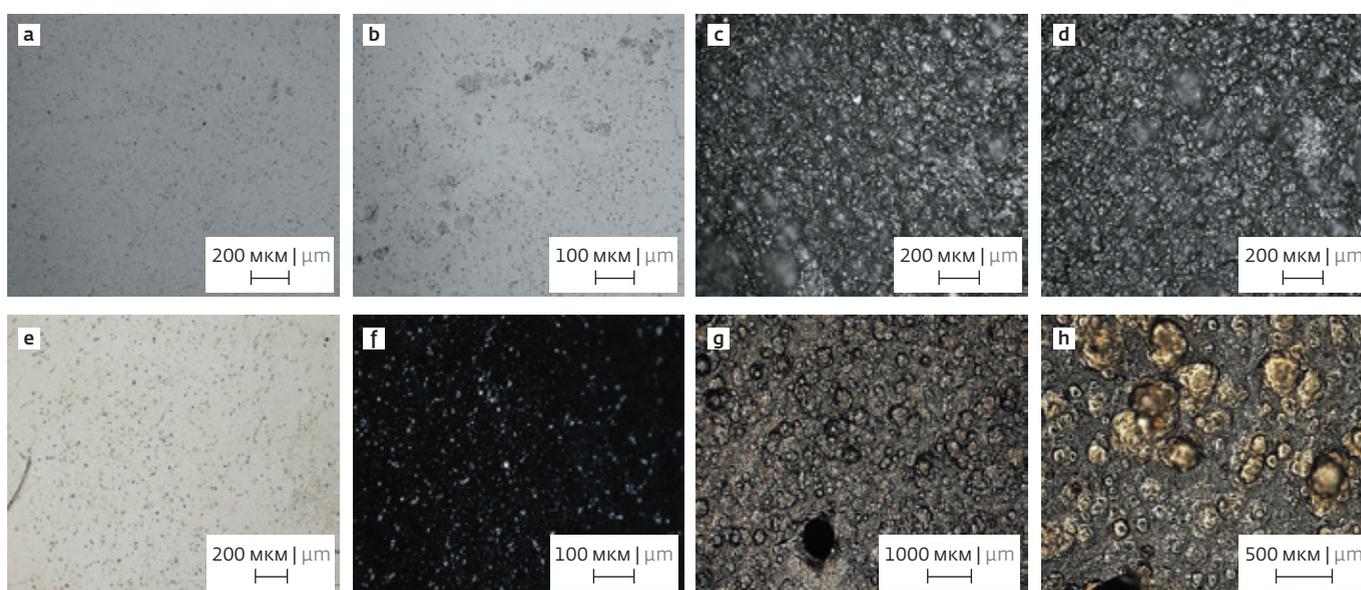


Рис.13. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$, полученные с помощью оптического микроскопа (a-d) и инвертированного микроскопа (e-h) в растворе NaCl+ H_2SO_4 в крупнозернистом (a, b, e, f) ультрамелкозернистом состоянии (c, d, g, h) после выдержки в течение 30 дней

Fig.13. Photographs of the surface of $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ alloy samples obtained using an optical microscope (a-d) and an inverted microscope (e-h) in a NaCl + H_2SO_4 solution in the coarse-grained (a, b, e, f) and ultrafine-grained states (c, d, g, h) after exposure for 30 days

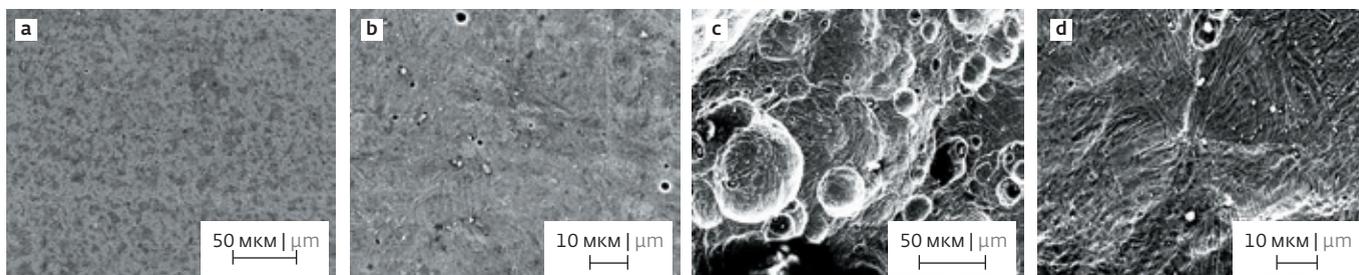


Рис.14. Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$, полученные с растрового электронного микроскопа в растворе $NaCl+H_2SO_4$ в крупнозернистом (a, b) ультрамелкозернистом (c, d) состоянии

Fig.14. Photographs of the surface of $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ alloy samples obtained by a scanning electron microscope in a $NaCl + H_2SO_4$ solution in the coarse-grained (a, b) and ultrafine-grained (c, d) states

(рис.14). В крупнозернистом состоянии наблюдается небольшая доля питтинговых повреждений размером 0,8–1,3 мкм, объемная доля продуктов коррозии составляет 7±2%. Выдержка образцов ультрамелкозернистого состояния приводит к значительным коррозионным повреждениям, глубина и средний размер питтингов составляет несколько микрометров (рис.14с). Размер продуктов коррозии варьируется от 0,3 до 1 мкм, которые расположены преимущественно на мартенситных пластинах (рис.14d).

На рис.15 представлены рентгенограммы сплава после коррозионных испытаний в растворе $NaCl+H_2SO_4$, в табл.3 – данные по фазовому составу до и после коррозионных испытаний.

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов после коррозионных испытаний показал, что в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается высокая доля фазы $TiNiH_{1.4}$, по сравнению с объемной долей этой фазы в крупнозернистом состоянии. Вероятно, с этим связано, что коррозия в ультрамелкозернистом состоянии протекает активнее и с образованием питтингов. Кроме того, в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается 5,3% фазы $Ti_3Ni_3O_x$, в то время как в крупнозернистом состоянии данной фазы не было обнаружено. Также наблюдается перераспределение фазы матрицы $TiNi$ в ультрамелкозернистом состоянии.

ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в активирующих электролитах растворение никелида титана с ультрамелкозернистой структурой облегчено по сравнению с крупнозернистым состоянием. Высокая активность никелида титана с УМЗ-структурой объясняется тем, что сплав с УМЗ-структурой имеет малый размер зерна и большую протяженность границ, а также высокую плотность дислокаций по границам, что приводит к ускорению процесса растворения при взаимодействии с активирующими

Таблица 3. Данные рентгенофазового анализа сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ до и после коррозионных испытаний в растворе $NaCl+H_2SO_4$

Table 3. X-ray diffraction analysis of the $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ alloy before and after corrosion tests in the $NaCl+H_2SO_4$ solution

Состояние State	Фазы Phases	Объемная доля, % Volume fraction
КЗ до коррозионных испытаний CG before corrosion testing	$TiNi$ B19' мартенсит martensite	98,85
	Ti_2Ni	1,15
КЗ после коррозионных испытаний CG after corrosion testing	$TiNi$ B19' мартенсит martensite	98,2
	$TiNiH_{1.4}$	1,8
УМЗ до коррозионных испытаний UFG before corrosion testing	$TiNi$ B2 аустенит austenite	1,8
	$TiNi$ B19' мартенсит martensite	90,5
	Ti_2Ni	7,7
УМЗ после коррозионных испытаний UFG after corrosion testing	$Ti_3Ni_3O_x$	5,3
	$TiNi$ B19' мартенсит martensite	17,15
	$TiNi$ B2 аустенит austenite	4,45
	$TiNiH_{1.4}$	73,1

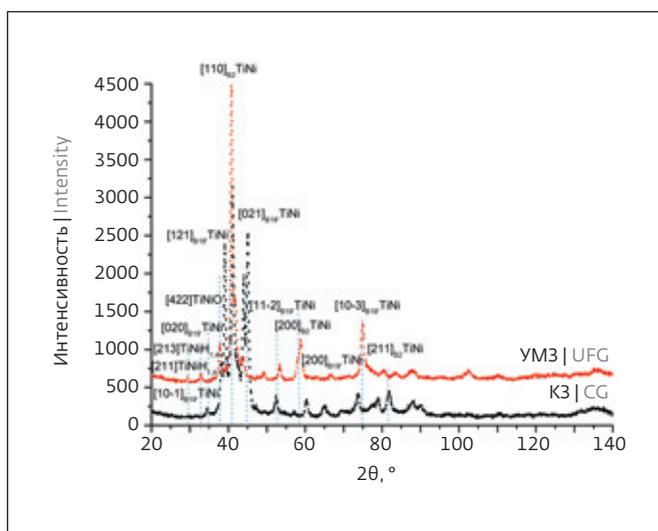


Рис.15. Рентгенограммы образцов сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ после коррозионных испытаний в растворе $NaCl+H_2SO_4$
 Fig.15. X-ray patterns of $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ alloy samples after corrosion tests in the $NaCl+H_2SO_4$ solution

электролитами. В сплаве $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ крупнозернистом состоянии существенных коррозионных повреждений не наблюдается, продукты коррозии хорошо заметны в темном поле, снятом с помощью инвертированного микроскопа. В ультрамелкозернистом состоянии наблюдаются значительные коррозионные повреждения в виде питтингов, размер которых составляет несколько микрометров.

Рентгенофазовый анализ сплавов TiNi позволил обнаружить, что в результате коррозионных процессов происходит изменение фазового состава сплава, сопровождающееся образованием гидрида TiNi - $TiNiH_{1.4}$. В ультрамелкозернистом состоянии объемная доля образовавшегося гидрида выше, чем в крупнозернистом состоянии. Это характерно для обоих сплавов, однако в мартенситном сплаве объемная доля выше, чем в аустенитном.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что растворение никелида титана с ультрамелкозернистой структурой облегчено по сравнению с крупнозернистым состоянием. Высокая активность никелида титана с УМЗ-структурой объясняется тем, что сплав с УМЗ-структурой имеет малый размер зерна и большую протяженность границ, а также высокую плотность дислокаций по границам, что приводит к ускорению процесса растворения при взаимодействии с активирующими электролитами.

Рентгенофазовый анализ сплавов TiNi позволил обнаружить, что в результате коррозионных процессов происходит изменение фазового состава сплава, сопровождающееся образованием гидрида TiNi - $TiNiH_{1.4}$. В ультрамелкозернистом состоянии объемная доля образовавшегося гидрида выше, чем в крупнозернистом состоянии.

Увеличение концентрации раствора приводит к значительному ускорению коррозионных процессов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-6202.2021.1.2).

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. Is. 5. PP. 511-678.
2. Yamauchi K., Ohkata K. Shape Memory and Superelastic Alloys: Technologies and Applications. 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 C., Simon T., Ding X., Hou S., Ren S., Ren X., Eggeler G., Otsuka K., Sun J. Leaf-like dislocation substructures and the decrease of martensitic start temperatures: a new explanation for functional fatigue during thermally induced martensitic transformations in coarse-grained Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. Acta Mater. 2012. V. 60. PP. 1999-2006.
5. Pushin V.G., Gunderov D.V., Kourov N.I., Yurchenko L.I., Prokofiev E.A., Stolyarov V.V., Zhu Y.T., Valiev R.Z. Nanostructures and phase transformations in TiNi shape memory alloys subjected to severe plas-



- tic deformation. Ultrafine grained materials III, TMS, Charlotte: NC, USA. 2004. PP. 481-486.
6. **Stepanova T.P., Krasnoyarsky V.V., Tomashov N.D., Druzhinina I.P.** Influence of nickel on the anode behavior of titanium in river water // Protection of metals. 1978. V. 14. No. 2. PP. 169-171.
 7. **Deryagina O.G., Paleolog E.N., Akimov A.T., Dagurov V.G.** Electrochemical behavior of anodically oxidized Ni-Ti alloys in sulfate solutions containing chloride ions // Electrochemistry. 1980. V. 16. No. 12. PP. 1828-1833.
 8. **Tan L., Dodd R.A., Crone W.C.** Corrosion and wear - corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation // Biomaterials. 2003. V. 24. PP. 3931-3939. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00271-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00271-0)
 9. **Okazaki Y., Rao S., Ito Y., Tateishi T.** Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V // Biomaterials. 1998. V. 19. PP. 1197-1215. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00235-4)
 10. **Shevchenko N., Pham M.T., Maitz M.F.** Studies of surface modified NiTi alloy // Applied Surface Science. 2004. V. 235. PP. 126-131.
 11. **Vandenkerckhove R., Chandrasekaran M., Vermaut P., Portier R., Delacy L.** Corrosion behavior of a supere-lastic Ni-Ti alloys // Materials Science and Engineering. 2004. V. 378. PP. 532-536.
 12. **Хо́да А.** Влияние микроструктуры на механические свойства и характер водородного охрупчивания биоматериалов из никелида титана // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 8. С. 806-817.
 13. **Wever D.J.** Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy / D.J.Weaver A.G. Veldhuizen J.de Vries H.J. Busscher D.R.A. Uges J.R. Van Horn // Biomaterials. 1998. V. 19. PP. 761-769.
 14. **Hu T., C. Chu Y. Xin S. Wu K.W.K. Yeung P.K. Chu.** Corrosion products and mechanism on NiTi shape memory alloy in physiological environment // Journal of Materials Research. 2010. V. 25. PP. 350-358.
 15. **Ryhanen J.** Biocompatibility evaluation of nickel titanium shape memory metal alloy // Materials Science. 1999. P. 18.
 16. **Ами́рханова Н.А., Валиев Р.З., Адашева С.Л., Прокофьев Е.А.** Исследование коррозионных и электрохимических свойств сплавов на основе никелида титана в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях // Вестник УГАТУ. 2006. Т. 7. № 1. С. 143-146.



ПЕТЕРБУРГСКАЯ
ТЕХНИЧЕСКАЯ
ЯРМАРКА

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:

- САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ КОНГРЕСС
- КОНФЕРЕНЦИЯ «КРЕПЕЖ. КАЧЕСТВО И ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»
- БИРЖА ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ



18-20

**АПРЕЛЯ
2023**

КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»
Петербургское шоссе, 64

+7 965 772 7759 | a.ilina@restec.ru | +7 929 106 2738 | v.zudina@restec.ru | ptfair.ru