



Получено: 17.04.2023 г. | Принято: 21.04.2023 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.3-4.208.219>

Научная статья

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА TiNi С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ni

А.А.Чуракова^{1,2}, к.ф.-м.н., науч. сотр., ORCID: 0000-0001-9867-6997 / churakovaa_a@mail.ru
Э.М.Каюмова³, аспирант, лаборант, ORCID: 0000-0001-9636-9184

Аннотация. В представленной статье рассмотрено коррозионное поведение и проведен анализ поверхности образцов сплава Ti49,0Ni51,0 в различных структурных (крупнозернистом, ультрамелкозернистом, полученном методом равноканального углового прессования закаленного образца, и ультрамелкозернистом после РКУП с предварительным старением) состояниях в растворах кислот – HCl и H₂SO₄. Исследования показали, что коррозионное разрушение в растворах кислот различной концентрации (1М, 3М) происходит наиболее интенсивно в крупнозернистом состоянии с повышенной концентрацией раствора кислот. Формирование ультрамелкозернистой структуры снижает скорость коррозии, однако ультрамелкозернистое состояние предварительно состаренного сплава повышает скорость коррозии по сравнению с состоянием без старения в растворе серной кислоты.

Ключевые слова: коррозионные исследования, метод равноканального углового прессования, сплав Ti49,0Ni51,0

Для цитирования: А.А. Чуракова, Э.М. Каюмова. Коррозионное поведение и анализ поверхности сплава TiNi с большим содержанием Ni. НАНОИНДУСТРИЯ. 2023. Т. 16, № 3–4. С. 208–219. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.3-4.208.219>.

Received: 17.04.2023 | Accepted: 21.04.2023 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.3-4.208.219>

Original paper

CORROSION BEHAVIOR AND SURFACE ANALYSIS OF Ni-RICH TiNi ALLOY

А.А.Churakova^{1,2}, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Researcher, ORCID: 0000-0001-9867-6997 / churakovaa_a@mail.ru
E.M.Kayumova³, Postgraduate, Laboratory assistant, ORCID: 0000-0001-9636-9184

Abstract. In this article the corrosion behavior was considered and the surface analysis of Ti49.0Ni51.0 alloy samples in various structural (coarse-grained, ultrafine-grained, prepared by equal-channel angular pressing of a quenching sample, and ultrafine-grained after ECAP with preliminary aging) states in acid solutions – HCl and H₂SO₄. Studies have shown that corrosion damage in solutions of acids of various concentrations (1M, 3M) occurs most intensively in the coarse-grained state with an increased concentration of the acid solution. The formation of an ultrafine-grained structure reduces the corrosion rate; however, the ultrafine-grained state of the pre-aged alloy increases the corrosion rate compared to the unaged state in the sulfuric acid solution.

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

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



Keywords: corrosion study, equal-channel angular pressing, Ti49,0Ni51,0 alloy

For citation: A.A. Churakova, E.M. Kayumova. Corrosion behavior and surface analysis of Ni-rich TiNi alloy. NANOINDUSTRY. 2023. V. 16, no. 3–4. PP. 208–219. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.3-4.208.219>.

ВВЕДЕНИЕ

Практически эквивалентный сплав системы "никель – титан" уникален тем, что обладает так называемым эффектом памяти формы. Данный эффект включает в себя восстановление определенной деформации, вызванной низкой температурой, и, как следствие, контролируемое изменение формы при нагревании сплава. Это явление сплава NiTi, впервые описанное Бюлером и Вангом [1], является результатом фазового перехода из низкотемпературной мартенситной фазы B19' с моноклинно-искаженной орторомбической решеткой в высокотемпературную фазу аустенита B2 с объемно-центрированной кубической решеткой типа CsCl. В низкотемпературной фазе сплав легко пластически деформируется. Когда сплав подвергается нагреву выше температуры перехода, он переходит в высокотемпературную фазу и возвращается к своей первоначальной форме. Таким образом, даже до 8% деформации могут быть полностью восстановлены. Особые свойства NiTi прекрасно подходят для различных биомедицинских применений. Например, в настоящее время свойства сплава NiTi используются клинически в проволоках для ортодонтического выравнивания зубов, скобах для остеосинтеза, фильтрах полой вены и других сосудистых применениях [2–7]. Кроме того, сплав NiTi предложен для использования при хирургической коррекции сколиоза [8, 9]. Сколиоз – трехплоскостная деформация позвоночника, характеризуется боковым отклонением и осевой ротацией позвоночника, которая, кроме того, обычно сопровождается деформацией грудного отдела. В тяжелых случаях деформацию приходится исправлять хирургическим путем. Свойства сплава NiTi позволяют добиться постепенной контролируемой трехмерной коррекцией во время и после операции. Из-за постепенных непрерывных коррекций, которые применяются на до и послеоперационном этапе, позволяют добиться ремоделирования кости.

Несмотря на уникальные свойства (эффект памяти формы и сверхупругость) сплава NiTi и его возможные биомедицинские применения, имплантация материалов, содержащих никель, в организм человека требует осторожности. Хотя никель необходим для питания, хорошо известно,

что он способен вызывать токсические и аллергические реакции [10–12]. Поэтому при оценке биосовместимости имплантатов из NiTi внимание было привлечено к потенциальному высвобождению никеля, особенно когда такие устройства из NiTi имплантируются молодым пациентам, что приводит к потенциально более длительному воздействию на организм.

Титановые сплавы известны своей превосходной коррозионной стойкостью в различных областях промышленности, таких как судоходство, нефтехимическая промышленность, медицинское оборудование [13, 14]. Превосходная коррозионная стойкость титановых сплавов является результатом образования стабильной и компактной оксидной пленки [15, 16]. На его поверхности может быстро и самопроизвольно образоваться тонкая оксидная пленка (толщиной примерно 1–4 нм), которая защищает титановые сплавы от коррозии. Поскольку титан имеет высокую склонность к образованию поверхностных оксидных пленок, то они могут самопроизвольно образовываться в насыщенной кислородом среде [17–21]. Следовательно, оксидные пленки присутствуют и на металлической поверхности сплавов системы NiTi. Можно также предположить, что в зависимости от состава, структуры, стабильности и толщины этот слой может выступать в качестве барьера против диффузии никеля. Кроме того, известно, что кальций-фосфатные поверхностные пленки естественным образом образуются на титановых сплавах в биологической среде [22–24]. Однако из-за очень малой толщины оксидной пленки ее очень легко повредить, когда титановый сплав контактирует с другими компонентами и совершает относительное движение. С другой стороны, оксидная пленка также легко отслаивается из-за ее слабой связи с титановым сплавом. В результате открытая подложка будет действовать как расходный анод для защиты оксидной пленки, что ускорит коррозию титанового сплава. Кроме того, пленка окисления также может растворяться, особенно в растворе концентрата с ионами Cl, из-за конкурентной адсорбции между ионами Cl и O. Эти явления серьезно сокращают срок службы и ограничивают применение титановых сплавов.

Сплавы TiNi в крупнозернистом состоянии не обладают достаточным уровнем механических и функциональных свойств для практического применения. В связи с этим большое число работ посвящено исследованиям получения оптимального уровня механических и функциональных характеристик различными методами, в том числе, например, методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [25–30], комбинацией методов ИПД и термической обработки [31–33], термоциклической обработки [34–35]. Но при этом не было исследовано как предварительная деформационно-термическая обработка повлияет на коррозионные свойства сплавов TiNi, в том числе и в средах, содержащих Cl-ионы. Представляет интерес исследовать поверхность сплава после коррозионного воздействия в растворах кислот HCl (с ионами Cl⁻) и H₂SO₄ (ионами SO₄⁻) с различной микроструктурой.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования был выбран двухкомпонентный сплав системы TiNi – застехиометрический сплав Ti_{49.0}Ni_{51.0}, обогащенный никелем, имеет ОЦК-решетку, упорядоченную по типу B2 (CsCl), и фазу, обогащенную никелем Ti₂Ni₃, при этом температуры мартенситных превращений M_н = -26 °С, M_к = -50 °С, A_н = -27 °С, A_к = -5 °С, где M_н, M_к – температуры начала и конца прямого мартенситного превращения, а A_н, A_к, соответственно, обратного. Для формирования твердого раствора на основе TiNi и устранения предыстории получения материала осуществляли закалку сплава из области гомогенности (от 800 °С) в воду. После закалки образцы были деформированы путем равноканального углового прессования по режиму В_с (6 проходов) при T = 450 °С для формирования ультрамелкозернистой структуры. В качестве исходных состояний для

получения ультрамелкозернистой структуры были выбраны два состояния: закаленное и подвергнутое предварительному старению при температуре 450 °С. Для выявления микроструктуры исходного никелида титана использовали травитель следующего состава: 60% H₂O + 35% HNO₃ + 5% HF. В качестве коррозионных сред использовались следующие растворы: 1M HCl, 3M HCl, 1M H₂SO₄, 3M H₂SO₄. Исследование микроструктуры проводилось на оптическом металлографическом микроскопе OLYMPUS GX51, структурные исследования образцов до и после коррозионных испытаний проводились с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV, съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием SE-детектора. Исследование тонкой структуры образцов в исходных состояниях проводилась на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. 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 2θ = 30–120° для определения угловых координат рентгеновских линий и параметров решетки B2-аустенита.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Микроструктура сплава Ti_{49,4}Ni_{50,6} в крупнозернистом состоянии представляет собой крупные аустенитные зерна, средний размер которых равен около 65±5 мкм (рис.1а). Ультрамелкозернистая

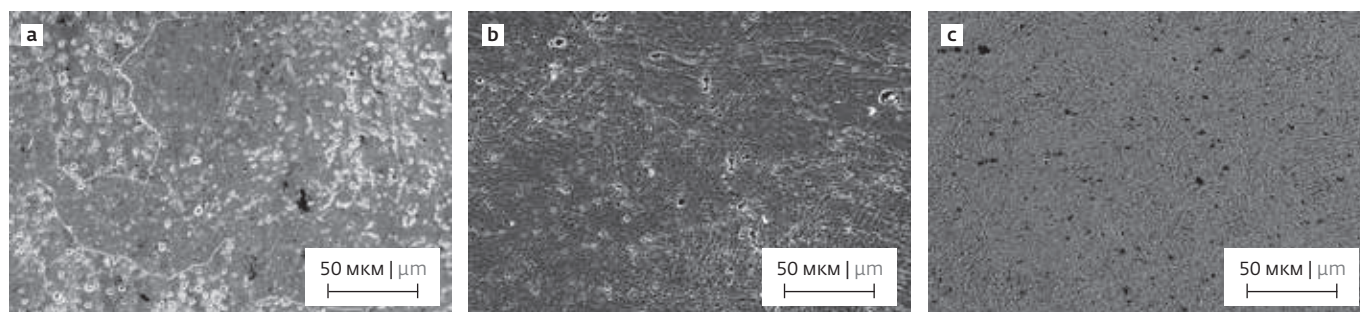


Рис.1. Структура сплава Ti_{49,0}Ni_{51,0} в крупнозернистом (а), ультрамелкозернистом (б), ультрамелкозернистом с предварительным старением (с) состояниях

Fig.1. Structure of the Ti_{49.0}Ni_{51.0} alloy in coarse-grained (a), ultrafine-grained (b), ultrafine-grained with preliminary aging (c) states

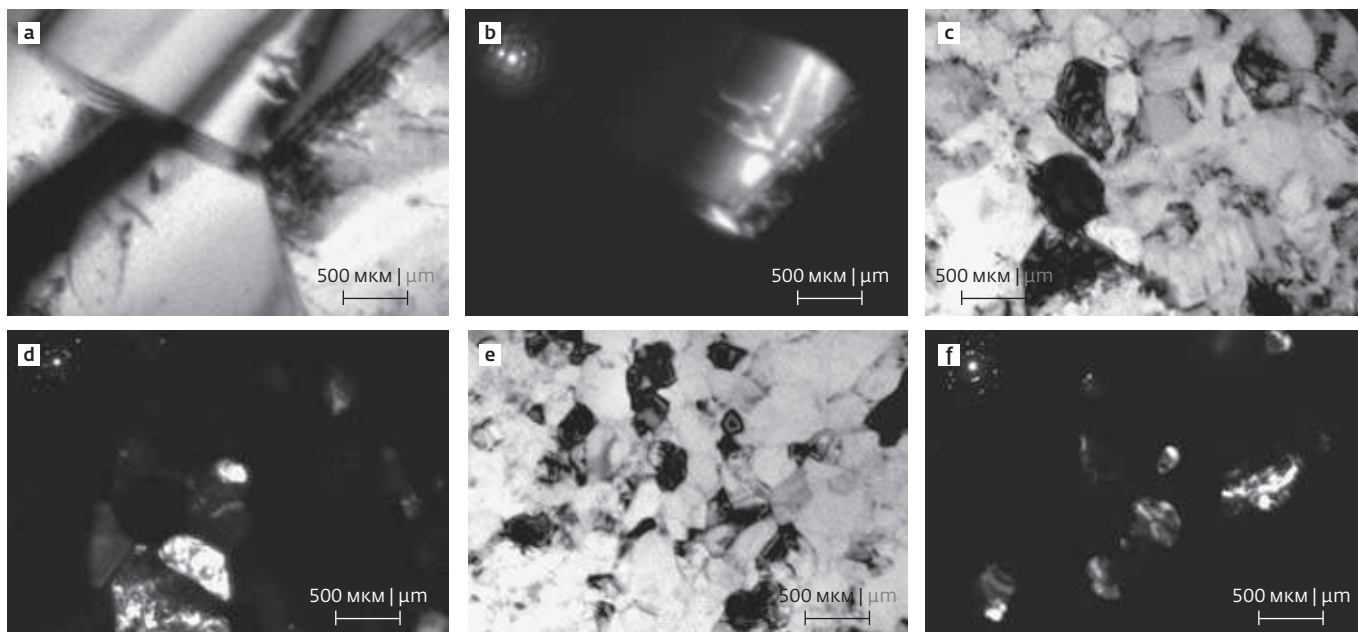


Рис.2. Микроструктура сплава Ti49,0Ni51,0 в крупнозернистом состоянии (a, b), ультрамелкозернистом (c, d), ультрамелкозернистом с предварительным старением (e, f) состояниях. ПЭМ

Fig.2. Microstructure of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the coarse-grained state (a, b), ultrafine-grained (c, d), ultrafine-grained with preliminary aging (e, f) states. TEM

структура, как закаленного, так и с предварительным старением, сохраняет аустенитный характер, однако на поверхности наблюдается в отдельных областях мартенситный рельеф (рис.1b, c). Для исследования тонкой структуры использовалась методика просвечивающей электронной микроскопии в светлопольном, темнопольном режимах и режиме микродифракции.

Анализ структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии показал, что в исходном состоянии (крупнозернистом) наблюдаются чистые, преимущественно свободные от дислокаций зерна и равновесные границы, с наблюдаемыми в отдельных областях толстыми контурами экстинкции (рис.2a, b). С помощью РКУП в закаленном образце была сформирована

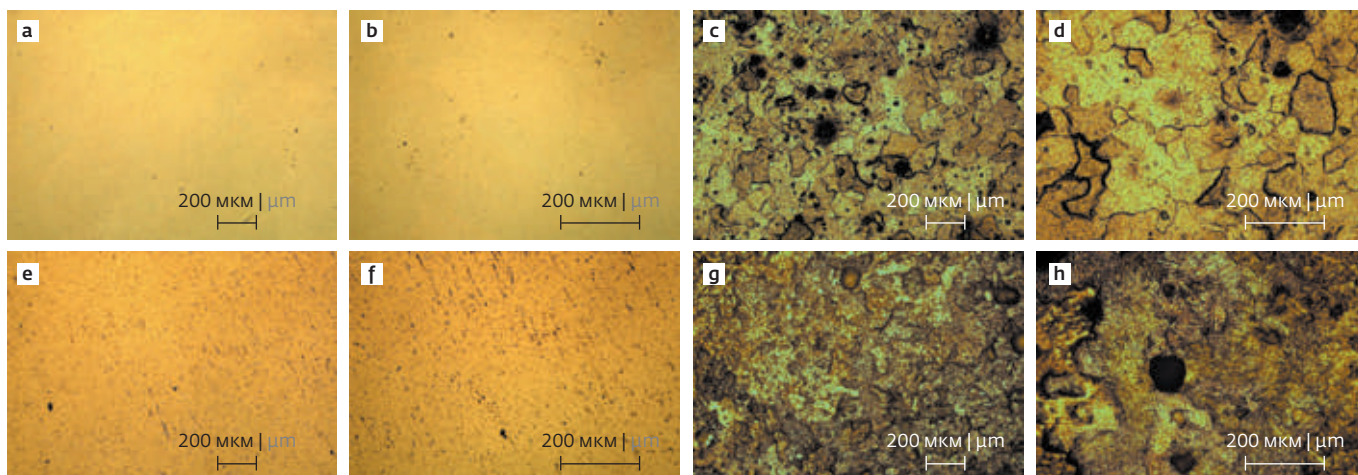


Рис.3. Поверхность образцов сплава Ti49,0Ni51,0 в крупнозернистом состоянии после коррозионных испытаний в растворах кислот: 1М HCl (a, b), 3М HCl (c, d), 1М H₂SO₄ (e, f), 3М H₂SO₄ (g, h)

Fig.3. Surface of Ti49.0Ni51.0 alloy samples in a coarse-grained state after corrosion tests in acid solutions: 1M HCl (a, b), 3M HCl (c, d), 1M H₂SO₄ (e, f), 3M H₂SO₄ (g, h)

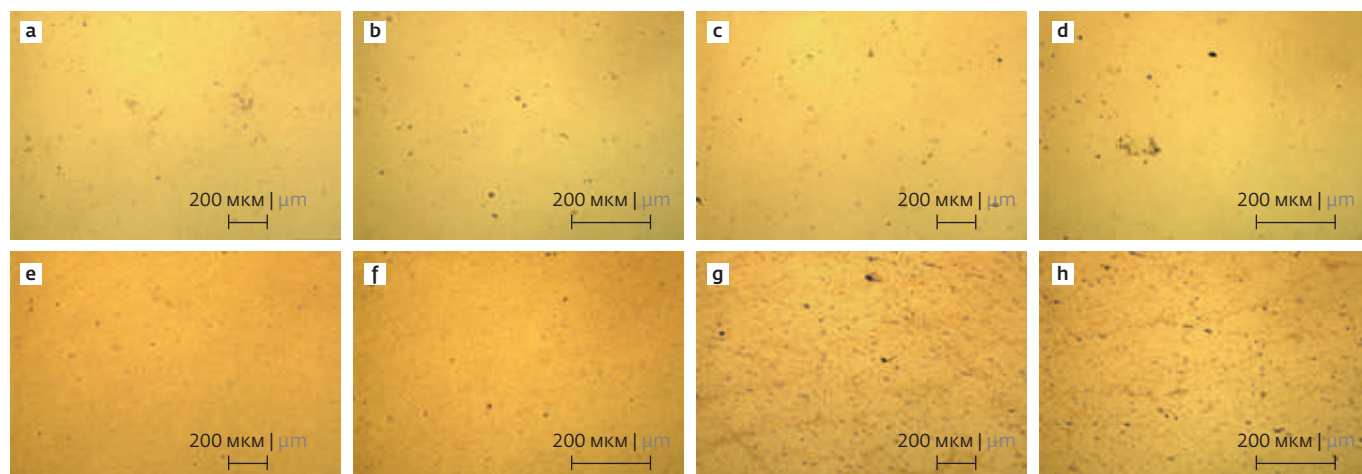


Рис.4. Поверхность образцов сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний в растворах кислот: 1М HCl (a, b), 3М HCl (c, d), 1М H₂SO₄ (e, f), 3М H₂SO₄ (g, h)

Fig.4. Surface of Ti49.0Ni51.0 alloy samples in an ultrafine-grained state after corrosion tests in acid solutions: 1M HCl (a, b), 3M HCl (c, d), 1M H₂SO₄ (e, f), 3M H₂SO₄ (g, h)

ультрамелкозернистая структура со средним размером зерна 420 ± 8 нм, с высокой плотностью накопленных дислокаций (рис.2с, d). РКУП предварительно состаренного образца также формирует ультрамелкозернистую, но более равновесную структуру, с меньшей плотностью дислокаций и средним размером зерна около 400 ± 5 нм (рис.2е, f). Меньший размер зерна связан с тем, что частицы старения тормозят движение дислокаций при пластической деформации, тем самым позволяя сформироваться структуре с меньшим размером зерна и при меньшей плотности дислокаций.

Коррозионные исследования представлены после максимального времени выдержки в растворах в трех состояниях (рис.3–5). Увеличение концентрации раствора приводит к значительным коррозионным повреждениям сплава, преимущественно по границам аустенитных зерен, что ярко выражено и можно наблюдать на фотографиях поверхности исследуемого сплава в различных состояниях.

На рис.4 представлены фотографии сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии, полученном путем РКУП закаленного образца. Исследования показали, что даже в растворах с повышенной концентрацией не наблюдается

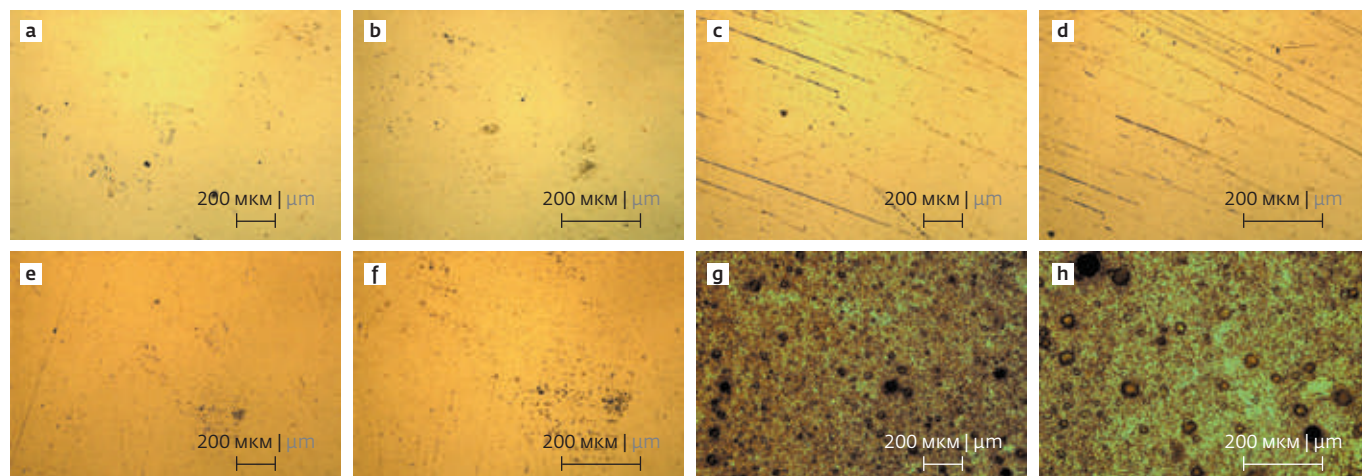


Рис.5. Поверхность образцов сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии с предварительным старением после коррозионных испытаний в растворах кислот: 1М HCl (a, b), 3М HCl (c, d), 1М H₂SO₄ (e, f), 3М H₂SO₄ (g, h)

Fig.5. Surface of Ti49.0Ni51.0 alloy samples in an ultrafine-grained state with preliminary aging after corrosion tests in acid solutions: 1M HCl (a, b), 3M HCl (c, d), 1M H₂SO₄ (e, f), 3M H₂SO₄ (g, h)

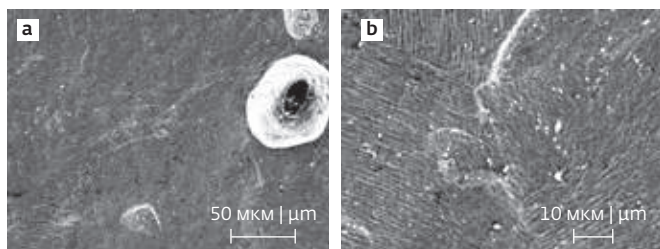


Рис.6. РЭМ-изображение сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ в крупнозернистом состоянии в растворе 3М HCl
 Fig.6. SEM image of the $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ alloy in a coarse-grained state in a 3M HCl solution

значительных коррозионных повреждений, только в отдельных областях в 3 М H_2SO_4 растворе можно выделить питтинговые повреждения небольшой глубины.

На рис.5 представлена оптическая металлография сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ в ультрамелкозернистом состоянии, полученном РКУП с предварительным старением. Исследования предварительно состаренного перед РКУП сплава показали, что по сравнению с ультрамелкозернистым состоянием (без старения) наблюдается большая доля коррозионных повреждений, что отчетливо видно в концентрированных растворах электролитов. При этом доля коррозионных повреждений значительно ниже, чем в крупнозернистом состоянии. Такое различие в коррозионном поведении двух ультрамелкозернистых состояний можно объяснить наличием частиц старения Ti_3Ni_4 , которые увеличивают склонность к коррозионным повреждениям. В то же время более мелкая структура, сформированная в процессе РКУП, является более устойчивой к коррозионному воздействию.

Исследования структуры сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ в крупнозернистом, ультрамелкозернистом состояниях после коррозионных испытаний в концентрированных растворах (3М HCl и 3М H_2SO_4) проводились с помощью сканирующей электронной

Таблица 1. Анализ спектрами сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ в крупнозернистом состоянии

Table 1. Analysis of the spectra of the $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ alloy in a coarse-grained state

Спектр Spectra	Ti	Ni
Спектр 2 Spectra 2	44,87	55,13
Спектр 3 Spectra 3	45,16	54,84
Спектр 4 Spectra 4	58,49	41,51
Спектр 5 Spectra 5	58,10	41,90
Спектр 6 Spectra 6	40,28	59,72
Спектр 7 Spectra 7	45,07	54,93
Спектр 8 Spectra 8	97,85	2,15
Спектр 9 Spectra 9	46,73	53,27

микроскопии для получения более подробных данных и анализа влияния структуры на особенности коррозионного поведения.

На всей поверхности образца сплава в крупнозернистом состоянии наблюдаются глубокие питтинги со средним размером около 60 мкм (рис.6). Также заметно вытравливание структуры образца, что выражено наличием четких границ зерен и небольшим мартенситным рельефом (рис.6b).

Анализ картами показал наличие продуктов коррозии на поверхности образца в виде частиц хлора (рис.7, a-d). Однако анализ спектрами (рис.7e, табл.1) не показал наличия хлора, так как его распределение неравномерно и диаметр спектра гораздо больше, чем диаметр данных частиц.



Рис.7. Карта распределения элементов на образце сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ в крупнозернистом состоянии в растворе 3М HCl: a – изображение во вторичных электронах; b – распределение титана; c – распределение никеля; d – распределение хлора; e – изображение во вторичных электронах с указанием спектров на образце

Fig.7. Map of the distribution of elements on the sample of the $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ alloy in a coarse-grained state in a 3M HCl solution: a – image in secondary electrons; b – distribution of titanium; (c) nickel distribution; d – distribution of chlorine; e – image in secondary electrons with indication of the spectra on the sample

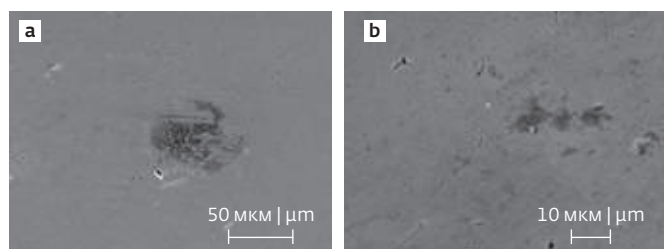


Рис.8. РЭМ-изображения сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 3М HCl

Fig.8. SEM images of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state after corrosion tests in 3M HCl

Исследования поверхности образца в ультрамелкозернистом состоянии показали, что на всей поверхности образца наблюдаются питтинги со средним размером около 1,6 мкм (рис.8). Кроме того, наблюдается небольшая доля продуктов коррозии (рис.8b).

Анализ картами показал наличие продуктов коррозии на поверхности образца в виде частиц хлора (рис.9d). Также анализ спектрами (рис.9е, табл.2) подтвердил наличие хлора.

В случае ультрамелкозернистого состояния, полученного на образце с предварительным старением, на всей поверхности образца также наблюдаются питтинги со средним размером около 1 мкм (рис.10).

Анализ картами не показал наличия продуктов коррозии на поверхности образца (рис.11а). Также анализ спектрами (рис.11d, табл.3) подтвердил отсутствие хлора на поверхности. Однако в некоторых местах были обнаружены частицы, содержащие кислород.

Аналогичное исследование было проведено на образцах, выдержанных в растворе 3М H₂SO₄, анализ поверхности показал, что вся поверхность образца в крупнозернистом состоянии подверглась коррозионному поражению (рис.12).

Анализ картами показал наличия продуктов коррозии на поверхности образца в виде соединений серы (рис.13). Но анализ спектрами

Таблица 2. Анализ спектрами сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии

Table 2. Analysis of the spectra of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state

Спектр Spectra	Cl	Ti	Ni
Спектр 1 Spectra 1	9,56	40,50	49,94
Спектр 2 Spectra 2	7,00	49,81	43,19
Спектр 3 Spectra 3	0,00	45,11	54,89
Спектр 4 Spectra 4	3,38	43,49	53,12
Спектр 5 Spectra 5	0,00	45,64	54,36
Спектр 6 Spectra 6	0,00	44,57	55,43

Таблица 3. Анализ спектрами сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии с предварительным старением

Table 3. Spectra analysis of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state with preliminary aging

Спектр Spectra	O	Ti	Ni
Спектр 2 Spectra 2	17,82	77,29	4,89
Спектр 3 Spectra 3	0,00	96,92	9,08
Спектр 4 Spectra 4	0,00	71,50	28,50
Спектр 5 Spectra 5	0,00	45,24	54,76
Спектр 6 Spectra 6	0,00	45,04	54,96
Спектр 7 Spectra 7	0,00	45,82	54,18

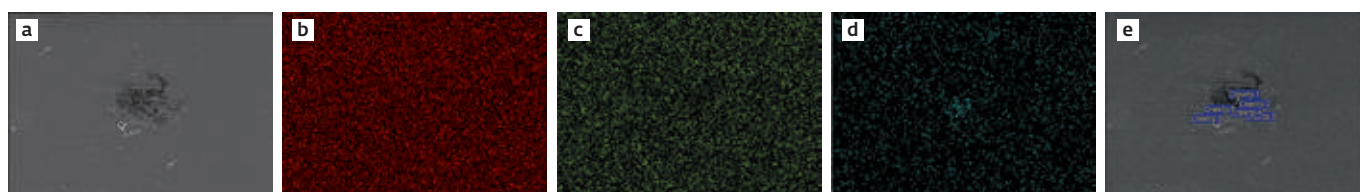


Рис.9. Карта распределения элементов на образце сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 3М HCl: а – изображение во вторичных электронах; б – распределение титана; с – распределение никеля; d – распределение хлора; e – изображение во вторичных электронах с указанием спектров на образце

Fig.9. Map of the distribution of elements on the sample of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state after corrosion tests in 3M HCl: a – image in secondary electrons; b – distribution of titanium; (c) nickel distribution; d – distribution of chlorine; e – image in secondary electrons with indication of the spectra on the sample

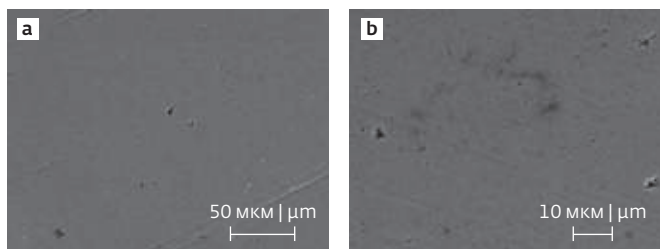


Рис.10. РЭМ-изображения сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии с предварительным старением после коррозионных испытаний в 3М HCl

Fig.10. SEM images of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state with preliminary aging after corrosion tests in 3M HCl

Таблица 4. Анализ спектрами сплава Ti49,0Ni51,0 в крупнозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄

Table 4. Analysis of the spectra of the Ti49.0Ni51.0 alloy in a coarse-grained state after corrosion tests in 3M H₂SO₄

Спектр Spectra	Ti	Ni
Спектр 2 Spectra 2	45,68	54,32
Спектр 3 Spectra 3	46,04	53,96
Спектр 4 Spectra 4	44,94	55,06
Спектр 5 Spectra 5	44,78	55,22
Спектр 6 Spectra 6	45,66	54,34
Спектр 7 Spectra 7	44,84	55,16
Спектр 8 Spectra 8	44,72	55,28

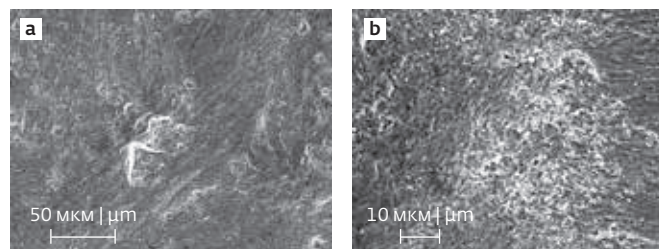


Рис.12. РЭМ-изображение образцов сплава Ti49,0Ni51,0 в крупнозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄

Fig.12. SEM image of Ti49.0Ni51.0 alloy samples in a coarse-grained state after corrosion tests in 3M H₂SO₄

Таблица 5. Анализ спектрами сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄

Table 5. Spectra analysis of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state after corrosion tests in 3M H₂SO₄

Спектр Spectra	Ti	Ni
Спектр 1 Spectra 1	47,28	52,72
Спектр 2 Spectra 2	45,44	54,56
Спектр 3 Spectra 3	45,20	54,80
Спектр 4 Spectra 4	45,63	54,37
Спектр 5 Spectra 5	46,03	53,97
Спектр 6 Spectra 6	46,28	53,72
Спектр 7 Spectra 7	44,48	55,52
Спектр 8 Spectra 8	45,41	54,59

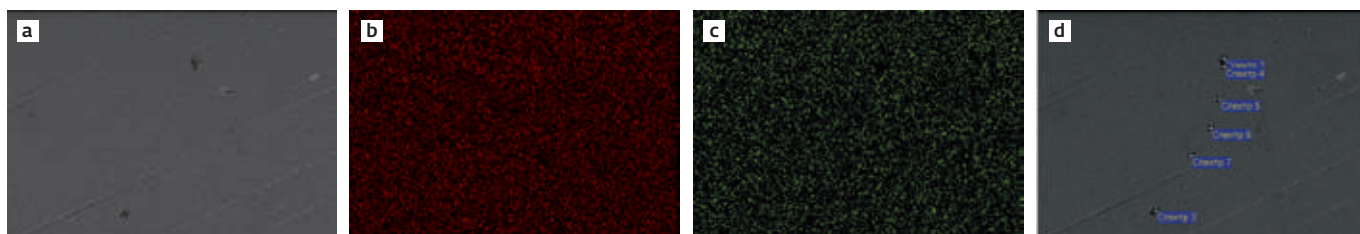


Рис. 11. Карта распределения элементов на образце сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии с предварительным старением в 3М HCl: a – изображение во вторичных электронах; b – распределение титана; c – распределение никеля; d – изображение во вторичных электронах с указанием спектров на образце

Fig. 11. Map of the distribution of elements on an Ti49.0Ni51.0 alloy sample in an ultrafine-grained state with preliminary aging in 3M HCl: a – image in secondary electrons; b – distribution of titanium; c – nickel distribution; d – image in secondary electrons with indication of the spectra on the sample



Рис.13. Карта распределения элементов на образце сплава Ti49,0Ni51,0 в крупнозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄: а – изображение во вторичных электронах; б – распределение титана; с – распределение никеля; д – распределение серы; е – изображение во вторичных электронах с указанием спектров на образце

Fig.13. Map of the distribution of elements on the sample of Ti49.0Ni51.0 alloy samples in a coarse-grained state after corrosion tests in 3M H₂SO₄: a – image in secondary electrons; b – distribution of titanium; c – nickel distribution; d – distribution of sulfur; e – image in secondary electrons with indication of the spectra on the sample

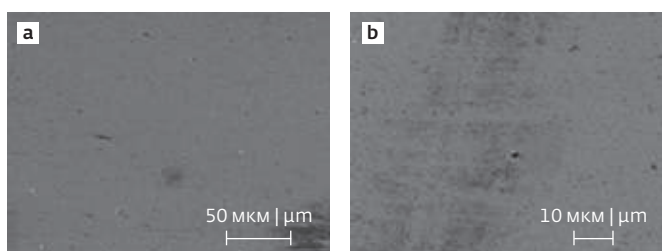


Рис.14. РЭМ-изображение сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄

Fig.14. SEM image of Ti49.0Ni51.0 alloy in ultrafine-grained state after corrosion tests in 3M H₂SO₄

(рис.13е, табл.4) не подтвердил присутствие серы на поверхности.

На поверхности образца в ультрамелкозернистом состоянии наблюдаются питтинги со средним размером 0,7 мкм (рис.14).

Анализ картами показал наличие продуктов коррозии на поверхности образца в виде соединений серы (рис.15). Но анализ спектрами (рис.15е, табл.5) не подтвердил присутствие серы на поверхности.

В ультрамелкозернистом состоянии с предварительным старением вся поверхность образца

подверглась коррозионному разрушению (рис.16). Средний размер питтинга составил 23 мкм.

Анализ картами показал наличие продуктов коррозии на поверхности образца в виде соединений серы (рис.17). Но анализ спектрами (рис.17е, табл.6) не подтвердил присутствие серы на поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ

В сплаве Ti49,0Ni51,0 ПЭМ исследования показали, что РКУП закаленного состояния формирует структуру с повышенной плотностью дефектов и средним размером структурных элементов (зерен/субзерен), равным примерно 420±8 нм, в то же время при равноканальном угловом прессовании образца с предварительным старением при температуре 450 °С (наиболее интенсивное старение) формируется более равновесная структура со средним размером 400±5 нм. Меньший размер структурных элементов, вероятно, связан с тем, что частицы оказывают тормозящий эффект для движения дислокаций в процессе пластической деформации. Коррозионные исследования в различных структурных состояниях гравиметрическим методом с разным временем выдержки показали, что в крупнозернистом состоянии наблюдаются наибольшие коррозионные повреждения в виде питтингов с максимальной концентрацией растворов

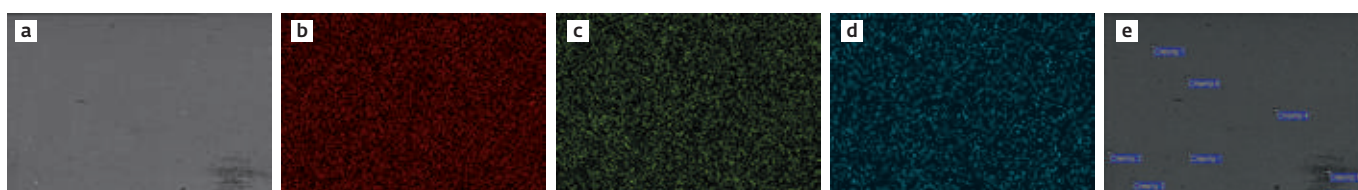


Рис.15. Карта распределения элементов на образце сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄: а – изображение во вторичных электронах; б – распределение титана; с – распределение никеля; д – распределение серы; е – изображение во вторичных электронах с указанием спектров на образце

Fig. 15. Map of the distribution of elements on the sample of Ti49.0Ni51.0 alloy in ultrafine-grained state after corrosion tests in 3M H₂SO₄: a – image in secondary electrons; b – distribution of titanium; c – nickel distribution; d – distribution of sulfur; e – image in secondary electrons with indication of the spectra on the sample

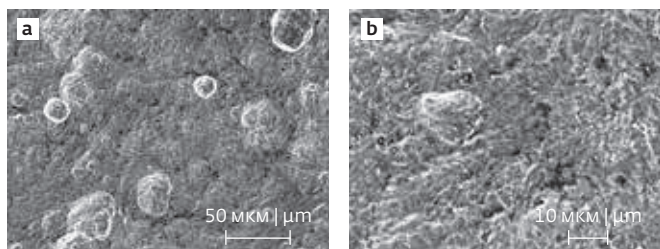


Рис.16. РЭМ-изображение сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии с предварительным старением после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄
 Fig.16. SEM image of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state with preliminary aging after corrosion tests in 3M H₂SO₄

кислот – 3М HCl и 3М H₂SO₄. Сравнение двух ультрамелкозернистых состояний показало, что в случае исходного закаленного образца размер питтингов в среднем находится в диапазоне до 2 мкм в обоих растворах, в предварительно состаренном состоянии наблюдается существенное различие в коррозионном поведении в зависимости от коррозионной среды. В растворе 3М H₂SO₄ наблюдаются большие питтинги, также заметно различие в продуктах коррозии – обнаружены спектры кислорода после коррозионных испытаний в растворе 3М HCl, что, может быть, связано с более интенсивным взаимодействием структурных составляющих с кислородом воздуха. Различие данных при анализе картами и спектрами в некоторых состояниях связан с тем, что размер частиц продуктов коррозии меньше, чем диаметр спектра, и распределение продуктов коррозии неравномерно по поверхности.

ВЫВОДЫ

Исследования коррозионного поведения образцов сплава Ti49.0Ni51.0 в различных структурных состояниях (крупнозернистом, ультрамелкозернистом, полученном методом равноканального углового прессования закаленного образца,

Таблица 6. Анализ спектров сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии с предварительным старением после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄
 Table 6. Analysis of the spectra of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state with preliminary aging after corrosion tests in 3M H₂SO₄

Спектр Spectra	Ti	Ni
Спектр 2 Spectra 2	40,26	59,74
Спектр 3 Spectra 3	37,37	62,63
Спектр 4 Spectra 4	46,99	53,01
Спектр 5 Spectra 5	45,39	54,61
Спектр 6 Spectra 6	48,41	51,59
Спектр 7 Spectra 7	46,01	53,99
Спектр 8 Spectra 8	45,66	54,34
Спектр 9 Spectra 9	64,80	35,20

и ультрамелкозернистом после РКУП с предварительным старением) показали, что коррозионное разрушение в растворах кислот HCl и H₂SO₄ различной концентрации (1М, 3М) происходит наиболее интенсивно в крупнозернистом состоянии с повышенной концентрацией раствора кислот. Формирование ультрамелкозернистой структуры снижает скорость коррозии данного сплава, однако предварительное старение и выделение частиц старения повышают скорость коррозии по сравнению с состоянием без старения в растворе 3М H₂SO₄.

БЛАГОДАРНОСТИ

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



Рис. 17. Карта распределения элементов на образце сплава Ti49,0Ni51,0 в ультрамелкозернистом состоянии с предварительным старением после коррозионных испытаний в 3М H₂SO₄: a – изображение во вторичных электронах; b – распределение титана; c – распределение никеля; d – распределение серы; e – изображение во вторичных электронах с указанием спектров на образце
 Fig. 17. Map of the distribution of elements on the sample of the Ti49.0Ni51.0 alloy in the ultrafine-grained state with preliminary aging after corrosion tests in 3M H₂SO₄: a – image in secondary electrons; b – distribution of titanium; c – nickel distribution; d – distribution of sulfur; e – image in secondary electrons with indication of the spectra on the sample

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. **Buehler W.J., Wang F.E.** A summary of recent research on nitinol alloys and their potential application // *Ocean Eng.* 1968. Vol. 1. P.105.
2. **Andreasen G.** A clinical trial of alignment of teeth using 0.019-inch thermal nitinol wire with transitional temperature range between 31°C and 45 °C // *Am. J. Orthod.* 1980. Vol. 78. PP. 528-537.
3. **Bensman G., Baumgart F., Haaster J.** Osteosyntheseklammern aus nickel titan: herstellung, versuche und klinischer einsatz // *Tech. Mitt. Forsch. Ber.* 1982. Vol. 40. PP. 123-134.
4. **Cragg A.H., De Jong S.C., Barnhart W.H., Landas S.K., Smith T.P.** Nitinol intra vascular stent: results of preclinical evaluation // *Radiology.* 1993. Vol. 189. PP. 775-778.
5. **Kambic H., Sutton C., Oku T. et al.** Biological performance of TiNi shape memory alloy vascular ring prostheses: a two-year study // *Int. J. Artif. Organs.* 1988. Vol. 11. PP. 487-492.
6. **Prince M.R., Salzman E.W., Schoen F.J., Palestiant A.M., Simon M.** Local intravascular effects of the nitinol blood clot filter // *Invest. Radiol.* 1988. Vol. 23. PP. 249-300.
7. **Simon M., Athanasoulis C.A., Kim D. et al.** Simon nitinol inferior vena cava filter: initial clinical experience: work in progress // *Radiology.* 1989. Vol. 172. PP. 99-103.
8. **Sanders J.O., Sanders A.E., More R., Ashman R.B.** A preliminary investigation of shape memory alloys in the surgical correction of scoliosis // *Spine.* 1993. Vol. 18. PP. 1640-1646.
9. **Veldhuizen A.G., Sanders M.M., Cool J.C.** A scoliosis correction device based on memory metal // *Med. Eng. Phys.* 1997. Vol. 19. PP. 171-179.
10. **Castleman L.S., Motzkin S.M.** The biocompatibility of nitinol. In: Williams DF, editor. *Biocompatibility of clinical implant materials.* Boca Raton, USA: CRC press, 1981:1129-1154.
11. **Putters J.L., Kaulesar Sukul D.M., Zeeuw de G.R., Bijma A., Besseling P.A.** Comparative cell culture effects of shape memory metal (Nitinol), nickel and titanium: a biocompatibility estimation // *Eur. Surg. Res.* 1992. Vol. 24. PP. 378-382.
12. **McKay G.C., Macnair R., MacDonald C., Grant M.H.** Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line // *Biomaterials.* 1996. Vol. 17. PP. 1339-1344.
13. **Williams D.F.** Corrosion of orthopaedic implants. In: Williams DF, editor. *Biocompatibility of orthopaedic implants.* Boca Raton, USA: CRC Press. 1982. PP. 197-229.
14. **Ameen A.P., Short R.D., Johns R., Schwach G.** The surface analysis of implant materials. 1. The surface composition of a titanium dental implant material // *Clin. Oral. Implants Res.* 1993. Vol. 4. PP. 144-150.
15. **Lausmaa J., Kasemo B.** Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials // *Appl. Surf. Sci.* 1990. Vol. 44. PP. 133-146.
16. **Ask M., Lausmaa J., Kasemo B.** Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti6Al4V // *Appl. Surf. Sci.* 1989. Vol. 35. PP. 283-301.
17. **Wang Z.B., Hu H.X., Zheng Y.G., Ke W., Qiao Y.X.** Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 103. PP. 50-65.
18. **Chan C.W., Lee S., Smith G., Sarri G., Ng C.H., Sharba A., Man H.C.** Enhancement of wear and corrosion resistance of beta titanium alloy by laser gas alloy in with nitrogen // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 367. PP. 80-90.
19. **Cramer S.D., Covino B.S.Jr., Moosbrugger C.** Corrosion: *Materials ASM Handbook.* 2005. Vol. 13b.
20. **Zhou Y.L., Niinomi M., Akahori T., Fukui H., Toda H.** Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. Vol. 398. PP. 28-36.
21. **Vandenkerckhove R., Temmerman E., Verbeeck R.** Electrochemical research on the corrosion of orthodontic nickel-titanium wires // *Mater. Sci. Forum.* 1998. Vol. 289-292. PP. 1289-1298.
22. **Demri B., Hage-Ali M., Moritz M., Muster D.** Surface characterization of C/Ti-6Al-4V coating treated with ion beam // *Biomaterials.* 1997. Vol. 18. PP. 305-310.
23. **Hanawa T., Ota M.** Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS // *Appl. Surf. Sci.* 1992. Vol.55. PP. 269-276.
24. **Hanawa T., Ota M.** Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution // *Biomaterials.* 1991. Vol.12. PP. 767-774.
25. **Waitz T., Kazykhanov V., Karnthaler H.P.** Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM // *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. Is.1. PP. 137-147.
26. **Ahadi A., Sun Q.** Effects of grain size on the rate-dependent thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi // *Acta Materialia.* 2014. Vol. 76. PP. 186-197.



27. Peterlechner M., Waitz T., Karnthaler H.P. Nanoscale amorphization of severely deformed NiTi shape memory alloys // *Scr. Mater.* 2009. Vol. 60. PP. 1137-1140.
28. Kockar B., Karaman I., Kim J.I., Chumlyakov Y., Sharp J., Yu C.-J. Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy // *Acta Mater.* 2008. Vol. 56. PP. 3630-3646.
29. Peterlechner M., Bokeloh J., Wilde G., Waitz T. Study of relaxation and crystallization kinetics of NiTi made amorphous by repeated cold rolling // *Acta Materialia.* 2010. Vol. 58. Is.20. PP. 6637-6648.
30. Gunderov D., Churakova A., Lukyanov A., Prokofiev E., Pushin V., Kreitberg A., Prokoshkin S. Features of the mechanical behavior of ultrafine-grained and nanostructured TiNi alloys // *Materials Today: Proceedings.* 2017. Vol. 4. Is. 3. PP. 4825-4829.
31. Churakova A.A., Gunderov D.V. Transformation of the TiNi Alloy Microstructure and the Mechanical Properties Caused by Repeated B2-B19' Martensitic Transformations // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters).* 2015. Vol. 28. PP. 1230-1237.
32. Ryklina E., Korotitskiy A., Khmelevskaya I., Prokoshkin S., Polyakova K., Kolobova A., Soutorine M., Chernov A. Control of phase transformations and microstructure for optimum realization of one-way and two-way shape memory effects in removable surgical clips // *Materials and Design.* 2017. Vol. 136. PP. 174-184.
33. Ryklina E.P., Polyakova K., Tabachkova N.Yu., Resnina N.N., Prokoshkin S.D. Effect of B2 austenite grain size and aging time on microstructure and transformation behavior of thermomechanically treated titanium nickelide // *Journal of Alloys and Compounds.* 2018. Vol. 764. PP. 626-638.
34. Churakova A.A., Gunderov D.V., Dmitriev S.V. Microstructure transformation and physical and mechanical properties of ultrafine-grained and nanocrystalline TiNi alloys in multiple martensitic transformations B2-B19' // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* 2018. Vol. 49(6). PP. 769-783.
35. Churakova A., Gunderov D. Increase in the dislocation density and yield stress of the Ti50Ni50 alloy caused by thermal cycling // *Materials Today: Proceedings.* 2017. Vol. 4. Is. 3. PP. 4732-4736.

XXVIII МЕЖДУНАРОДНАЯ
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ВЫСТАВКА

**СУРГУТ.
НЕФТЬ И ГАЗ
2023**

XXVIII INTERNATIONAL
SPECIALIZED
TECHNOLOGICAL EXHIBITION

**SURGUT.
OIL & GAS
2023**

2023
27-29 СЕНТЯБРЯ

+7 (3462) 94-34-54
sales@yugcont.ru
sngexpo.ru

г. Сургут,
СОК «Энергетик»
ул. Энергетиков, 47