



Особенности коррозионного поведения сплавов TiNi различного фазового состава

Чуракова А.А.^{1, 2*}, Исхакова Э.И.^{1, 2}, Е.В. Воробьев^{1, 2}

¹Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа

²Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

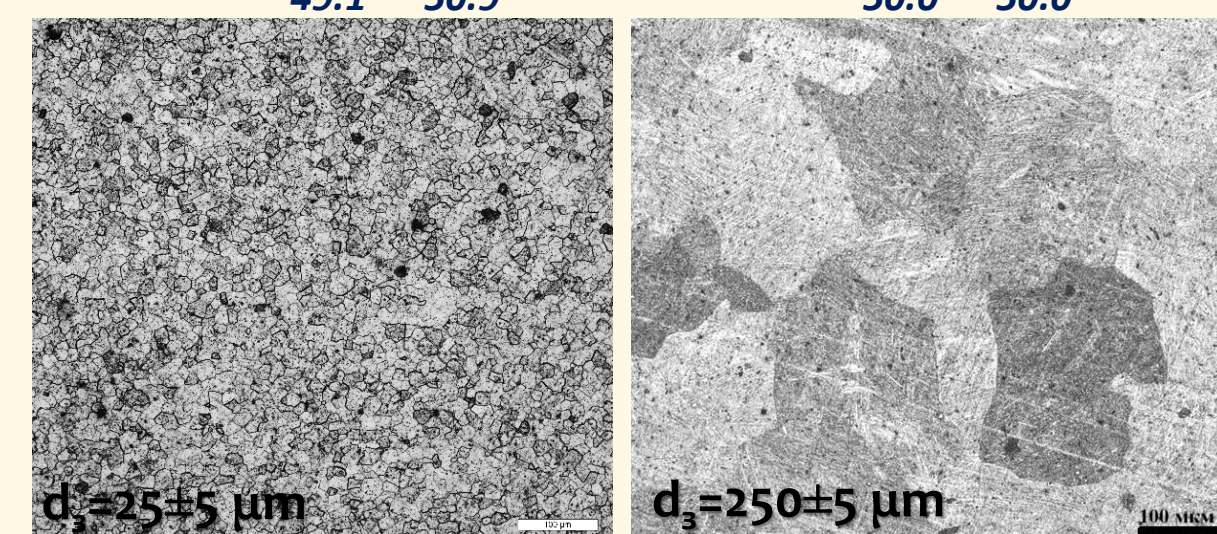
* Churakova_a@mail.ru

Введение

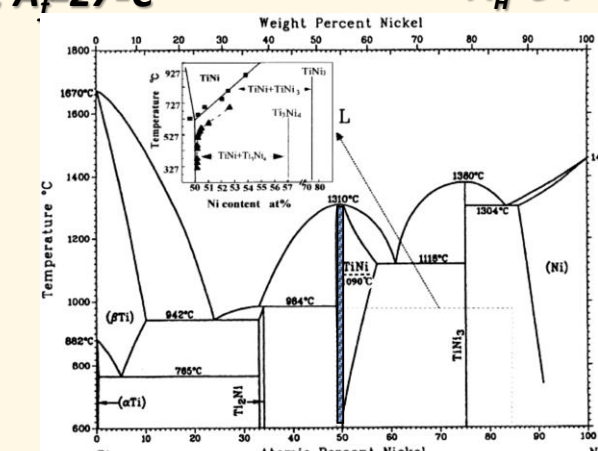
Сплавы с памятью формы (СПФ) нашли широкое применение в медицине в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов. Особый класс сплавов с памятью формы составляют сплавы никеля и титана - сплавы NiTi. Диапазон их применения зависит от температуры мартенситного превращения и механических свойств. Для использования сплавов TiNi в качестве устройств, работающих в коррозионных средах, или в качестве материалов имплантатов, предъявляет к ним повышенные требования по коррозионной стойкости в различных средах. Результаты исследований коррозионных характеристик никелида титана противоречивы. Потенциодинамические измерения, проведенные в различных работах, показали, что оба компонента сплавов никелида титана пассивируются в серной кислоте. Поляризационные кривые, снятые в речной воде состава (мг/л: NaHCO₃ - 300, CaCl₂ - 50, MgSO₄ - 50), свидетельствуют о том, что на чистом титане возможно лишь слабое и кратковременное выделение кислорода при потенциале 1,6 В, то оно подавляется параллельно протекающему анодному окислению титана, что приводит к утолщению оксидной пленки. Напротив, никель из-за наличия в речной воде хлоридов плохо поддается пассивации и при потенциале 0,4–0,5 В подвергается точечной коррозии. Никель вносит значительный вклад в увеличение электронной проводимости пленок, образующихся на его сплавах с титаном. Защита никелида титана от коррозии, особенно локальной коррозии, обусловлена наличием на его поверхности наружного слоя пленки оксидов титана, причем чем плотнее и однороднее по структуре и фазовому составу оксидный слой, тем выше коррозионная стойкость никелида титана и тем ближе он по коррозионным свойствам к титану и сплавам на его основе. Но особенности сплавов TiNi и широкий диапазон характеристик данных сплавов предполагает то, что возможно расширение сферы применения в том числе и в нефтяной и нефтехимической промышленности.

Материалы исследования

Ti_{49.1}Ni_{50.9} **Ti_{50.0}Ni_{50.0}**

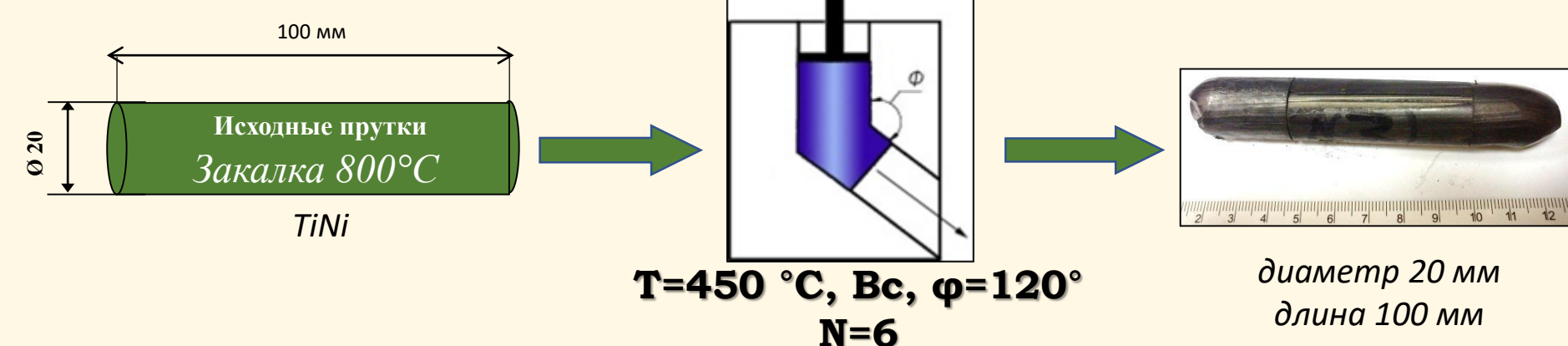


M_s=3°C, M_f=-60°C, A_s=-25°C, A_f=27°C **M_s=63°C, M_f=40°C, A_s=94°C, A_f=110°C**



Методики исследования

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УМЗ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ TiNi



Оптическая металлография (OLYMPUS GX51, инвертированный микроскоп AXIO OBSERVER Z1M в режиме темного поля)

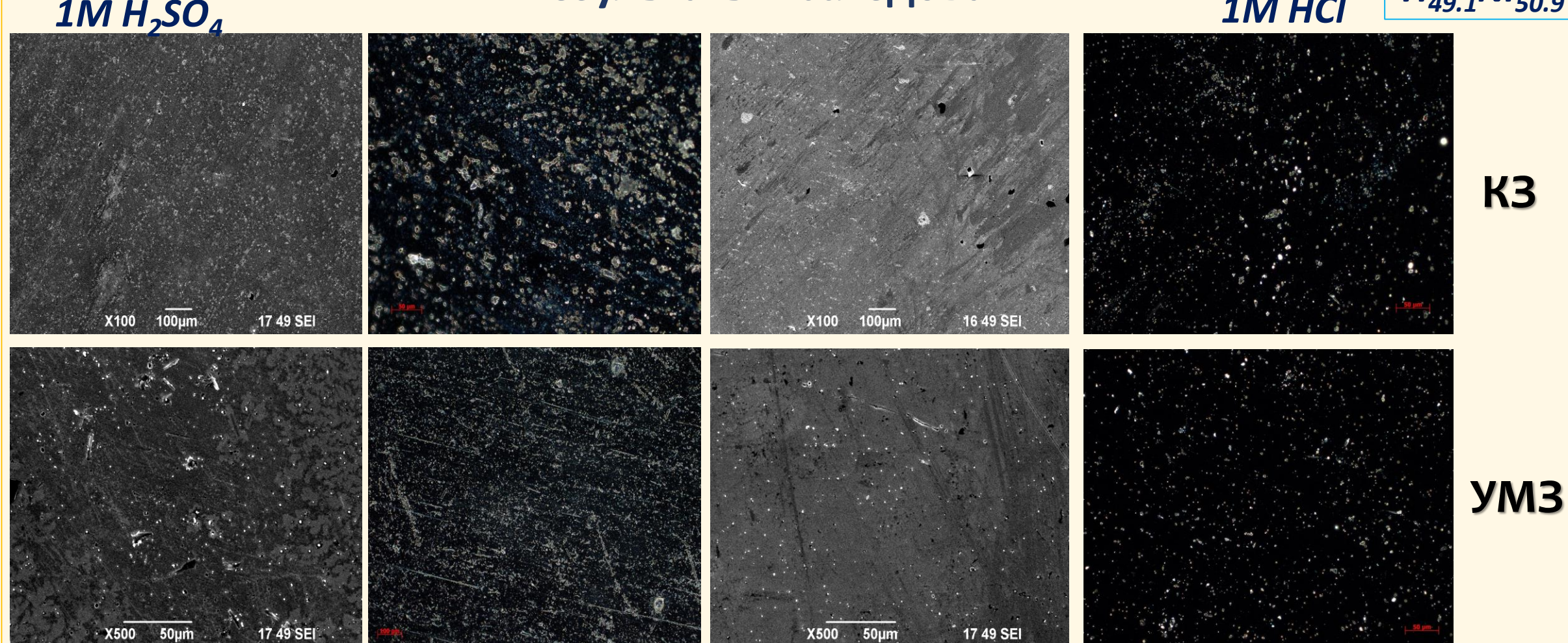
Растровая электронная микроскопия (РЭМ) (JEOL JSM-6490LV, 20кВ с использованием SE детектора)

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 электрохимической ячейке с разделением рабочего электрода и электрода сравнения электролитическим ключом. В качестве электрода сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод ЭСр10101, вспомогательного – стальной пруток.

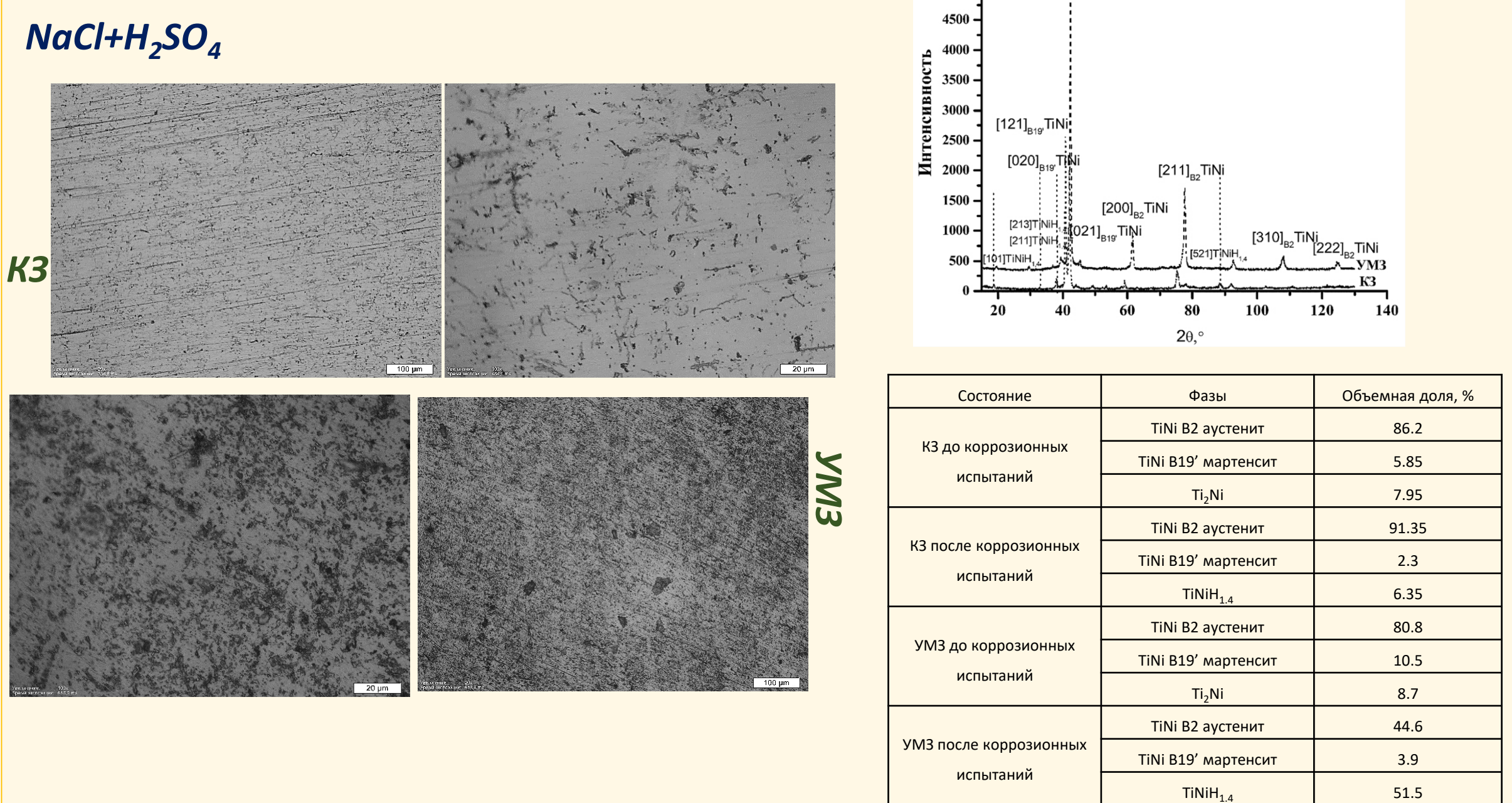
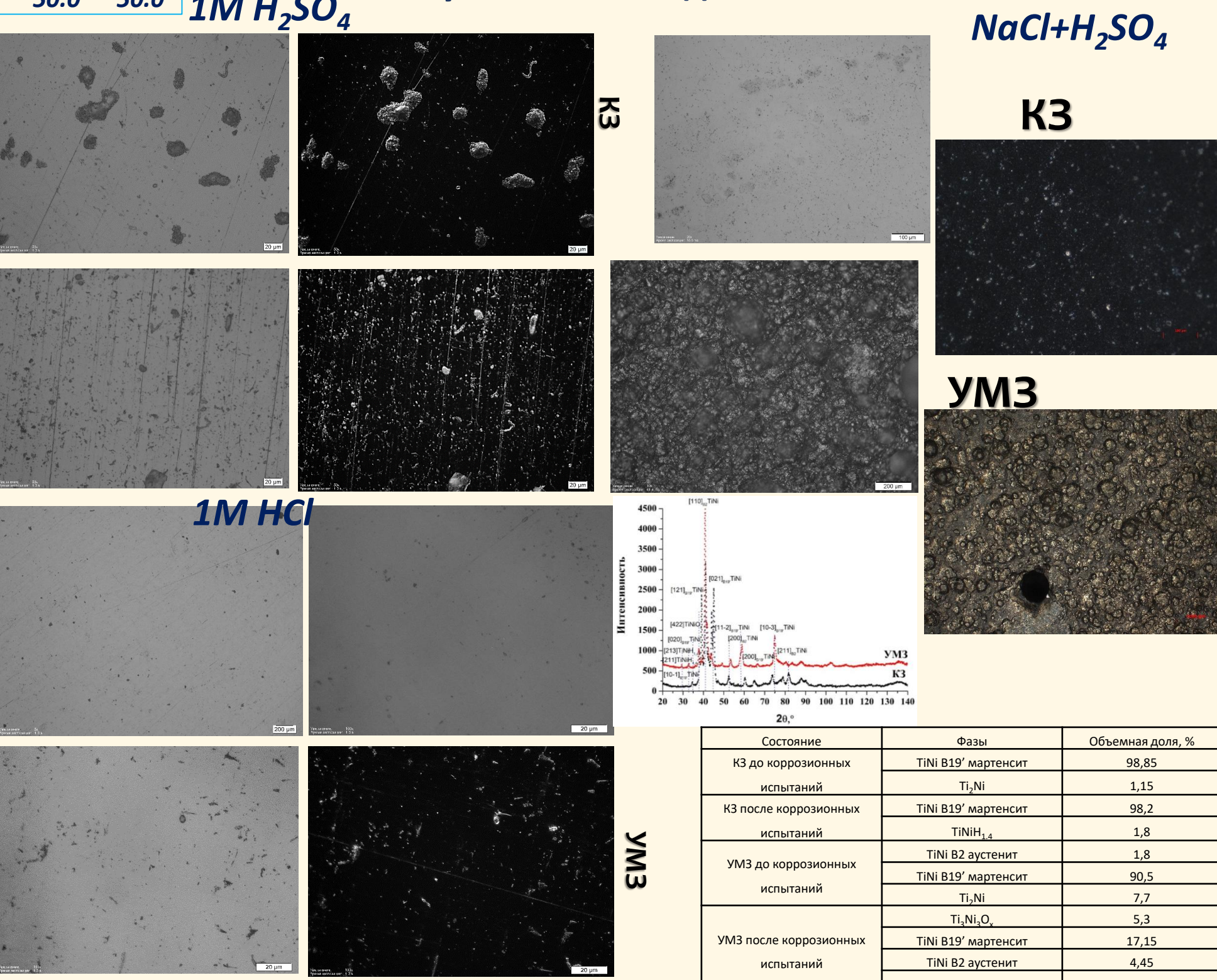
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (JPS-9010MX (Jeol Ltd., Japan), оснащенного монохроматическим источником рентгеновского излучения Mg Kα (hν = 1253,6 эВ) с ускоряющим напряжением до 10 кВ и током до 10 мА.

Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (U=40кВ и I=35мА) в диапазоне углов 2θ=30–120°.

Результаты исследований



Ti50.0Ni50.0 Результаты исследований



Заключение

Проведенные исследования показали, что в активирующих электролитах растворение никелида титана с ультрамелкозернистой структурой облегчено по сравнению с крупнозернистым состоянием. Высокая активность никелида титана с UMZ структурой объясняется тем, что сплав с UMZ 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. Увеличение концентрации раствора приводит к значительному ускорению коррозионных процессов в сплаве Ti_{49.1}Ni_{50.9} с высоким содержанием Ni. Выявлено, что растворы 1 М серной и соляной кислот после месячного воздействия не меняют цвет и не обнаруживают осадков, а растворы 3 М соляной и серной кислот приобретают светло-фиолетовый цвет, что связано с преобладанием высвобождения ионов титана (+4) и никеля (+2). Процесс растворения сплава Ti_{49.1}Ni_{50.9} в кислых растворах при высоких концентрациях протекает по механизму питтинга, что подтверждается фотографиями представленных микроструктур. 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. При испытании в растворе 1М HCl заметно увеличение размера питтингов с 1,9 мкм в закаленном состоянии до 2,2 мкм в деформированном состоянии. С повышением концентрации раствора размеры питтингов растут: в закаленном состоянии – 2,3 мкм, а в деформированном – 3,5 мкм. При испытании в H₂SO₄ максимального размера питтинги достигают в деформированном состоянии (8,6 мкм) при концентрации 3М. На всех образцах после испытаний в растворах H₂SO₄ (1М и 3М) наблюдаются продукты коррозии в виде соединений серы округлой формы, кроме деформированного образца с концентрацией 3М H₂SO₄. На данном образце продукты коррозии имеют прямоугольную форму и в длину достигают 3,7 мкм. В сплаве Ti_{50.0}Ni_{50.0} крупнозернистым состоянием 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_{49.1}Ni_{50.9} позволил определить наличие высокой доли (более 50 %) гидроксида TiNi в ультрамелкозернистом состоянии после коррозионных испытаний, тогда как доля гидроксида в крупнозернистом состоянии составляет 6,35 %, что значительно меньше, чем в ультрамелкозернистом состоянии. Слав TiNi содержит фазу Ti₂Ni, обогащенную Ti, как в крупнозернистом, так и в ультрамелкозернистом состоянии. Причем в ультрамелкозернистом состоянии ее доля в 1,1 раза выше, кроме того в этом состоянии почти в 2 раза выше объемная доля мартенситной B19' фазы, что вероятно всего также оказывает на такое перераспределение фаз в процессе коррозионных испытаний.