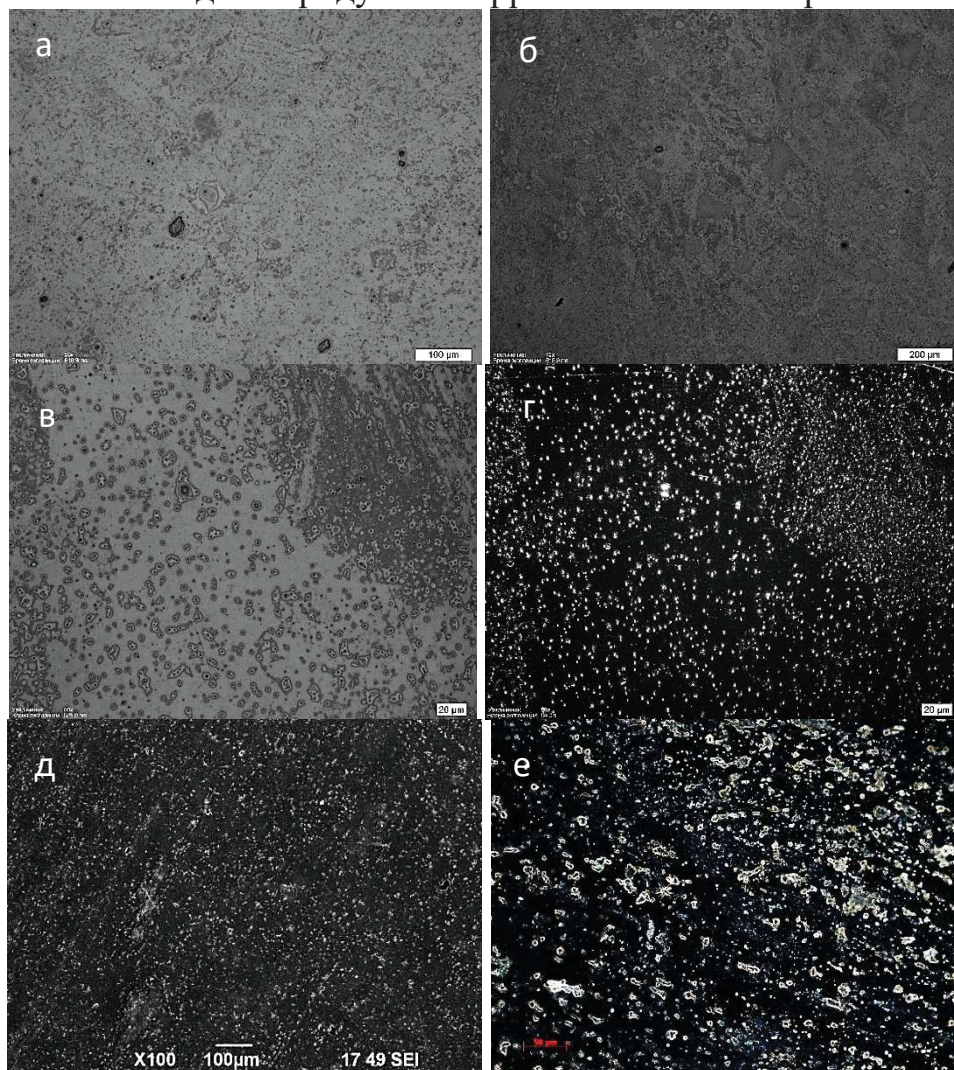


ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNi ПОСЛЕ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

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 [1-3]. Одним из основных применений сплавов TiNi является создание медицинских металлических изделий, поверхность которого предохраняется оксидной пленкой, обуславливающей его высокую коррозионную стойкость в биологических средах. После имплантации TiNi в организм на поверхности оксидной пленки титана адсорбируется кальций и фосфор, приводящие к образованию фосфатной пленки, близкой по составу к апатиту. Использование сплавов на основе никелида титана в медицине и технике стимулировало широкие исследования электрохимического поведения и коррозионной стойкости этих материалов в различных агрессивных средах. 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. В качестве материала исследования был выбран двухкомпонентный сплав $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$, имеющий при комнатной температуре структуру аустенита B2. Для формирования твердого раствора на основе TiNi проводилась закалка сплава из области гомогенности (от 800 °C) в воду. В качестве коррозионных сред использовались следующие растворы: 1M HCl, 5M HCl, 1M H₂SO₄, 5M H₂SO₄. Исследование микроструктуры проводилось на оптическом металлографическом микроскопе OLYMPUS GX51, инвертированном микроскопе AXIO OBSERVER Z1M в режиме темного поля. Образцы помещали в раствор на определенное время до появления заметных следов коррозии.

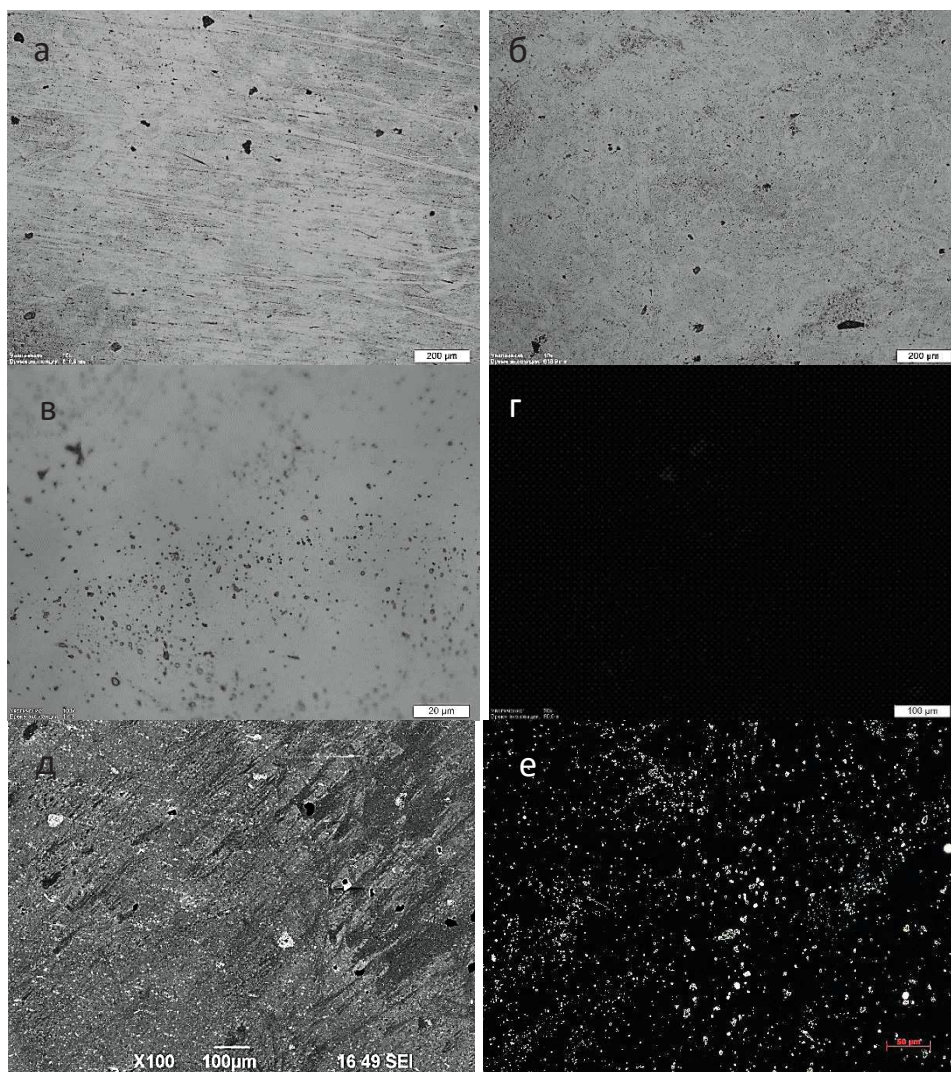
На рис. 1 показаны структуры поверхности образцов сплава в крупнозернистом состоянии после коррозионных испытаний в 1 M растворе H₂SO₄ с разным временем выдержки. При заданной концентрации раствора заметных коррозионных повреждений не наблюда-

ется. На поверхности образцов наблюдаются только продукты коррозии. При этом с увеличением времени выдержки в растворе количество и объемная доля продуктов коррозии линейно возрастают.



**Рисунок 1 – Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$, полученные с использованием оптического микроскопа (а-г), СЭМ (д) и инвертированного микроскопа (темное поле) (е) в растворе 1 М H_2SO_4 в крупнозернистом состоянии:
а) 1 сутки; б) 3 дня; в-г) 15 дней; д-е) 30 дней**

Коррозионные испытания в 1 М HCl также не приводят к повреждению образцов, сопровождающемуся незначительной потерей веса образца, на поверхности наблюдаются продукты коррозии, объемная доля максимальна при максимальном времени выдержки, в некоторых случаях наблюдается точечная коррозия. площадей (рис. 2, д).



**Рисунок 2 - Фотографии поверхности образцов сплава Ti49.1Ni50.9, полученные с использованием оптического микроскопа (а-г), СЭМ (д) и инвертированного микроскопа (темное поле) (е) в растворе 1 М HCl в крупнозернистом состоянии:
а) 1 сутки; б) 3 дня; в-г) 15 дней; д-е) 30 дней**

Исследования образцов после коррозионных испытаний в 5 М HCl на инвертированном микроскопе (рис. 3, е-ж) позволили определить характер коррозионных повреждений. В случае крупнозернистого состояния наблюдаются глубокие ямки, занимающие более 50% поверхности образца. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии также позволили оценить средний размер и глубину ямок питтинговой коррозии в крупнозернистом состоянии (рис. 3, д). Средний размер отверстий составляет около 100 ± 10 мкм. После 1 суток выдержки образцов в растворе на поверхности наблюдается большое количество продуктов коррозии, значительные разрушения с образованием коррозионных ямок наблюдаются на 15 сутки выдержки (рис. 3, в-г).

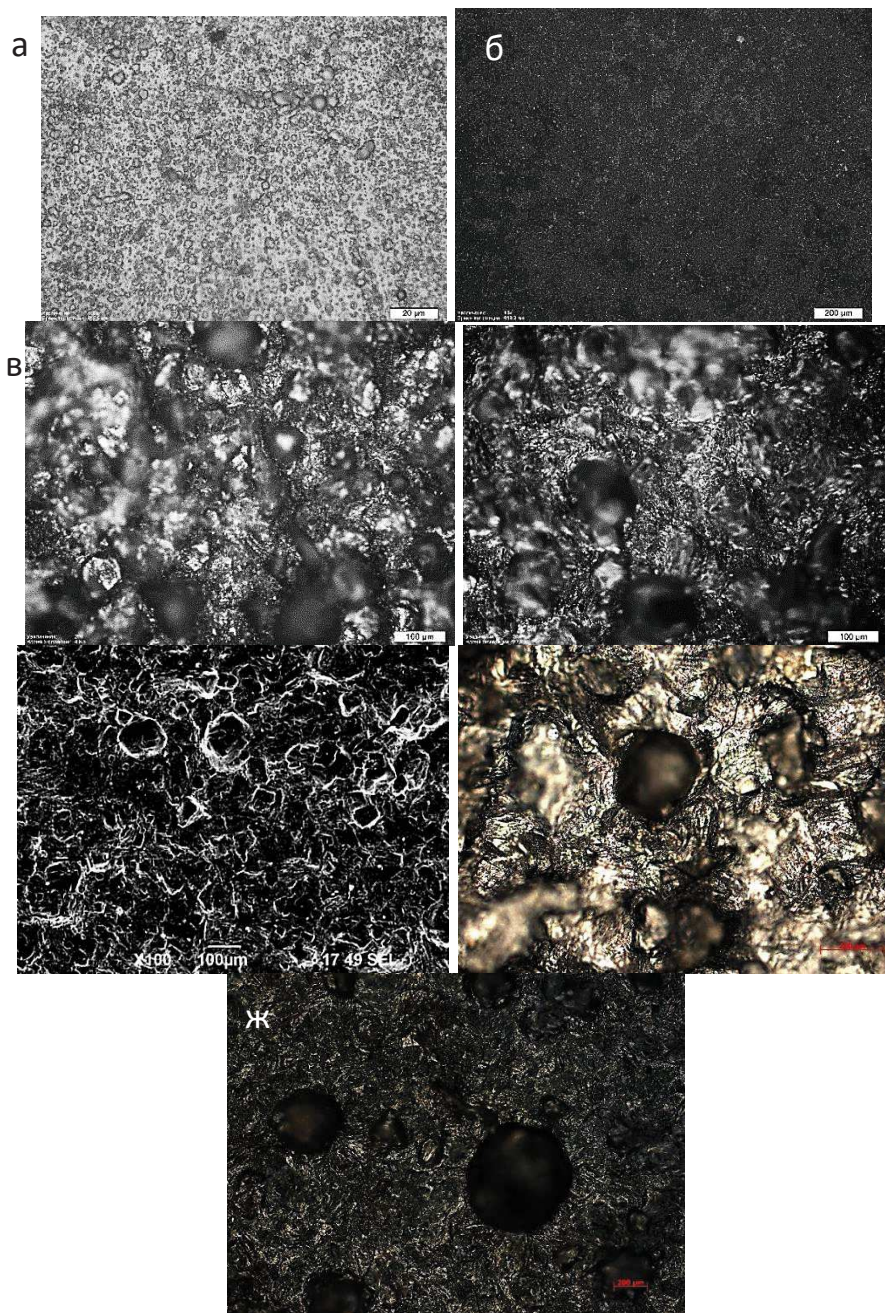
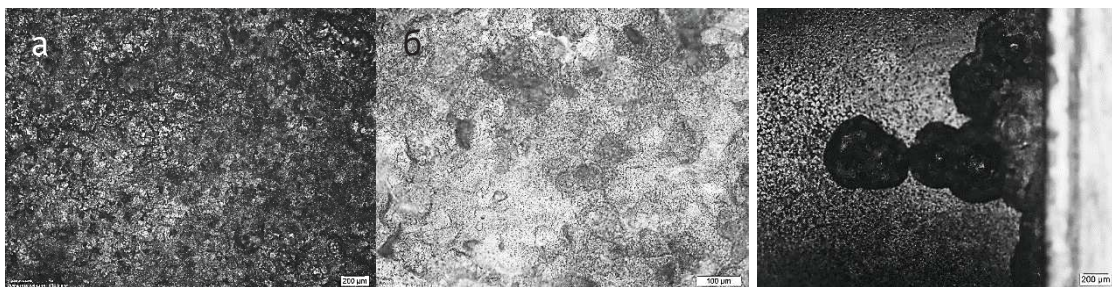


Рисунок 3 – Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$, полученные с использованием оптического микроскопа (а-г), СЭМ (д) и инвертированного микроскопа (темное поле) (е-ж) в растворе 5 М HCl в крупнозернистом состоянии:

а) 1 сутки; б) 3 дня; в-г) 15 дней; д-ж) 30 дней

Исследования в растворе показали, что через 1 сутки наблюдается значительное коррозионное повреждение образца (рис. 4, а); через 3 дня вес образца уменьшился на 50%, после чего произошло полное растворение образца сплава в 5 М растворе H_2SO_4 .



**Рисунок 4 – Фотографии поверхности образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$, полученные с помощью оптического микроскопа в растворе 5 М H_2SO_4 в крупнозернистом состоянии:
а, б - 1 сутки; в) 3 дня**

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 высвобождение 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.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Otsuka. 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. Устинская, Т.Н. Состав, электрохимические и защитные свойства анодных пленок на интерметаллиде TiNi / Т.Н. Устинская, Н.Д. Томашов, Е.Н. Лубник // Электрохимия. – 1987. – вып. 23 – С.254-259.
3. Косый, Г.Г. Коррозионно–электрохимические характеристики интерметаллидов титана с никелем в кислых растворах / Г.Г. Косый, Г.Н. Трусков, Б.А. Гончаренко, В.С. Михеев // Защита металлов. – 1978.– Т. 14, №6. – С. 662– 666.