



Захарова Ольга Владимировна, студентка УГАТУ по спец. «Прикладная математика и информатика». Иссл. в обл. теории стохастических интегральных уравнений.



Крымская Мария Викторовна, Дипл. бакалавр прикладной математики и информатики (УГАТУ, 2005). Иссл. в обл. теории стохастических дифференциальных уравнений.

УДК 541.138.2

Н. А. АМИРХАНОВА, Р. З. ВАЛИЕВ, С. Л. АДАШЕВА, Е. А. ПРОКОФЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА В КРУПНОЗЕРНИСТОМ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИЯХ

Весовым и потенциодинамическим методами изучены коррозионные и электрохимические свойства сплава $Ni_{49,83}Ti_{50,62}$ (при комнатной температуре находится в мартенситном состоянии) — сплав № 1 и $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$ (аустенитное состояние) — сплав № 4 в крупно- (КЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях. По результатам поляризационных исследований в растворах кислот и хлорида натрия установлено понижение коррозионной стойкости ультрамелкозернистого нитинола в сравнении с крупнозернистым.

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 [1] 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_2 .

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 качестве исходных материалов были взяты застехиометрические крупнокристаллические сплавы $Ti_{49,83}Ni_{50,62}$ и $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$ с размером зерна в закаленном состоянии 80 мкм.

Ультрамелкозернистый нитинол был получен методом РКУ-прессования. При реализации данного метода заготовка неоднократно продавливалась в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом 90° [2].

Границы зерен в УМЗ материалах отличаются высокой плотностью дислокаций [3]. В случае

нитинола превалирующую роль играет титановая компонента на поверхности сплава.

Нитинол с ультрамелкозернистой структурой имеет малый размер зерен и большую протяженность границ. В результате деформации размер зерна изменяется от 80 мкм (крупнозернистый) до 10 нм (ультрамелкозернистое состояние).

Высокотемпературное аустенитное состояние сплава № 4 NiTi характеризуется кубической решеткой B2. Степень дальнего атомного порядка высока и незначительно снижается при нагреве до $1000^\circ C$. Мартенситному состоянию присуща моноклинно-искаженная орторомбическая элементарная ячейка при комнатной температуре, которая обозначается B19.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления коррозионных свойств нитинола в КЗ и УМЗ состояниях для сплава № 1 и сплава № 4 первоначально измеряли его потенциалы коррозии. Все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

Поляризационные кривые снимали с помощью коррозиметра со скоростью поляризации 1 мВ/с. Для исключения омической составляющей электролита использовали капилляр Луггина-Габера, который подводился к исследуемому электроду на расстояние 0,1 мм.

Изучение поверхностной микроструктуры образцов после контакта с коррозионной средой осу-

щественности с помощью «Фотомикроскопа ZEISS Axiotech 25HD».

Все исследования проводились при температуре 25°C.

Данные по потенциалам коррозии ($E_{кор}$) для сплава № 1 в крупнокристаллическом, ультрамелкозернистом состояниях в солевых и кислотных средах приведены на рис. 1.

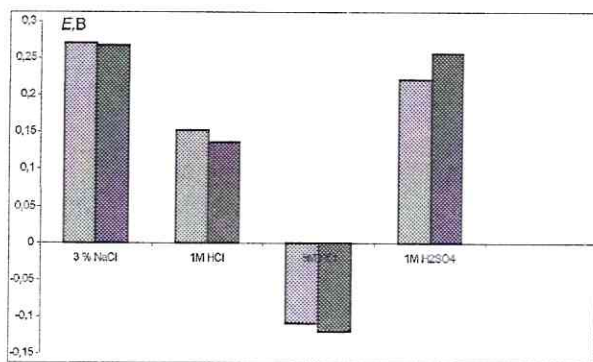


Рис. 1. Потенциалы коррозии для нитинола в различных структурных состояниях (□ — КЗ, ■ — УМЗ) для сплава № 1

Сравнение потенциалов коррозии для сплава № 1 ($E_{кор}$), которые устанавливались в ходе выдерживания исследуемого материала в растворе электролита в течение часа при $i = 0$, показало, что во всех исследуемых электролитах, за исключением серной кислоты, УМЗ состояние нитинола характеризуется меньшим $E_{кор}$ по сравнению с крупнозернистым состоянием.

Исходя из полученных данных, можно констатировать, что нитинол в УМЗ состоянии для сплава № 1 менее коррозионноустойчив во всех активирующих электролитах. Нитинол в крупнозернистом состоянии по электродным потенциалам занимает промежуточное положение по коррозионной стойкости.

Данные потенциалов свободной коррозии для сплава № 4 приведены на рис. 2.

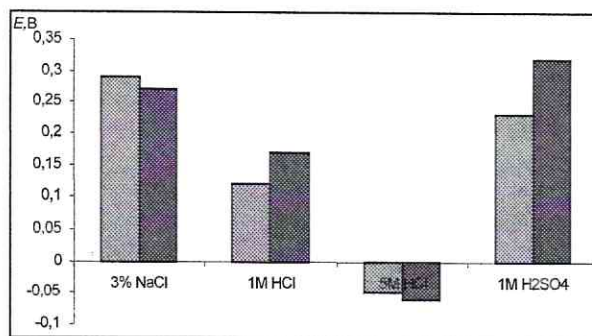


Рис. 2. Потенциалы коррозии для сплава № 4 (□ — КЗ, ■ — УМЗ)

Как видно из рис. 2, в соляной кислоте, которая является активной средой для нитинола при

увеличении числа дефектов и протяженности границ, сплав с аустенитной структурой ионизируется при более отрицательных значениях потенциала, особенно для УМЗ структуры.

С увеличением концентрации соляной кислоты стационарные потенциалы сдвигаются в область более отрицательных значений, что свидетельствует об усилении коррозионной активности при повышении концентрации соляной кислоты. Противоположным образом на стационарные потенциалы NiTi в аустенитном состоянии действует раствор NaCl (3%). Как видно из рис. 2, с уменьшением величины зерна стационарные потенциалы сдвигаются в область более положительных значений, что свидетельствует о пассивирующем влиянии кислорода, растворенного в солевом растворе. В отличие от раствора соляной кислоты, в растворе соли с одноименным ионом нитинол в УМЗ состоянии более пассивен, чем в КЗ состоянии. С повышением концентрации NaCl электродные потенциалы также сдвигаются в область более отрицательных значений с уменьшением величины зерна аустенита. Анализируя в совокупности полученные данные о влиянии структурного состояния сплава и величины зерна, можно предположить, что аустенитная структура покрывается пассивирующими пленками для NiTi в УМЗ состоянии.

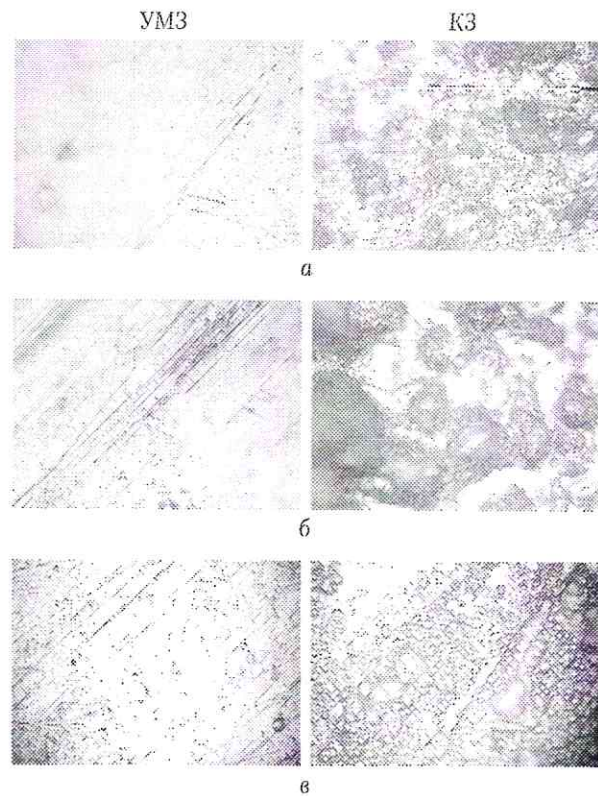


Рис. 3. Фотографии микроструктуры поверхности нитинола после контакта с коррозионной средой ($\times 500$): а — 0,9% NaCl; б — 1M HCl; в — 1M H₂SO₄

Исследовалась микроструктура поверхности после коррозии. Фотографии микроструктуры поверхности нитинола для сплава № 1 после выдер-

живания в соответствующих растворах приведены на рис. 3.

На фотографии микроструктур поверхности после контакта с коррозионной средой видны четкие следы коррозии для крупнозернистого нитинола во всех электролитах. На деформированных образцах следы коррозии менее выражены.

Проводились поляризационные исследования в тех же средах.

На рис. 4 приведены поляризационные кривые в сравнении для нитинола в крупно-, УМЗ состоянии в 3%-ном растворе хлорида натрия.

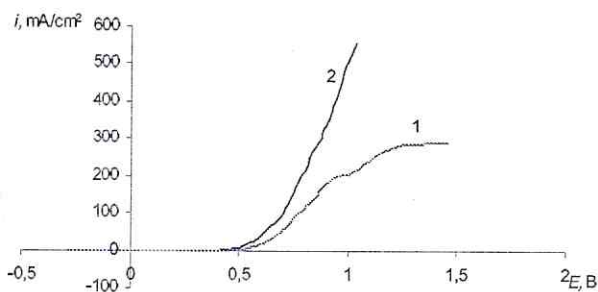


Рис. 4. Поляризационные кривые для сплава №1 в 3%-ном хлориде натрия: 1 — КЗ, 2 — УМЗ

Как видно из рис. 4, потенциалы поляризации в катодной области для сплава №1 в крупно- и УМЗ состояниях практически совпадают, а в анодной области наблюдается активное анодное растворение сплава. В случае УМЗ и крупнозернистого нитинола растворение начинается при потенциале приблизительно 0,5 В; плотности токов растворения для УМЗ структуры несколько выше, чем для крупнозернистого состояния. Аналогичная картина наблюдается для сплава №4 (рис. 5).

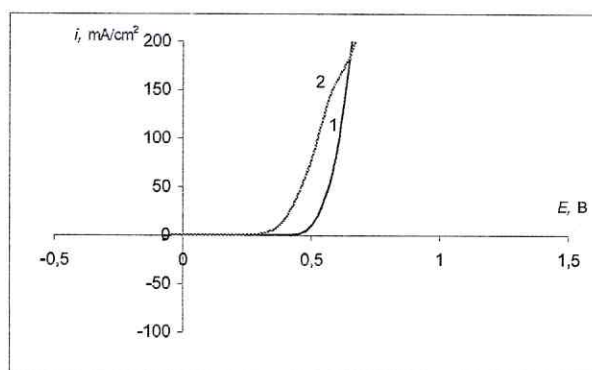


Рис. 5. Поляризационные кривые для сплава №1 в 1М соляной кислоте: 1 — КЗ, 2 — УМЗ

Изучалось влияние природы кислоты (HCl, H₂SO₄) на анодную поляризацию (рис. 5–6). Установлено, что в растворах 1М HCl скорость растворения нитинола в УМЗ состоянии больше скорости растворения нитинола в КЗ состоянии как для сплава №1, так и для сплава №4. В растворе 3% NaCl активное анодное растворение

сплава №1 начинается при потенциале 0,3 В для УМЗ состояния, а для КЗ — при 0,48 В.

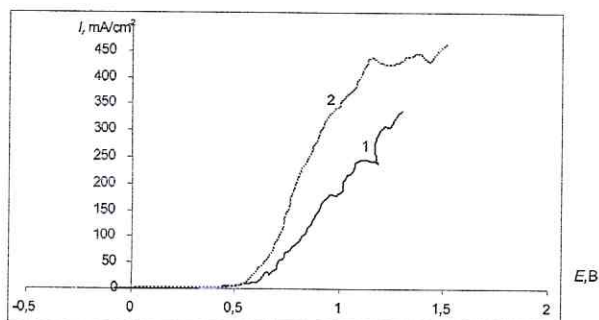


Рис. 6. Поляризационные кривые для сплава №4 в 1М соляной кислоте: 1 — КЗ, 2 — УМЗ

Выявлено, что для КЗ структуры аустенитное состояние ионизируется с меньшими скоростями и при более положительных значениях электродных потенциалов.

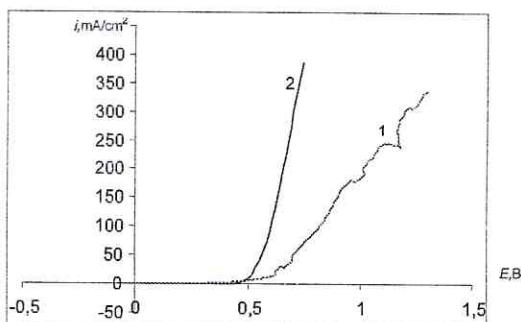


Рис. 7. Поляризационные кривые для сплавов в крупнозернистом состоянии в 1М HCl: 1 — сплав №4, 2 — сплав №1

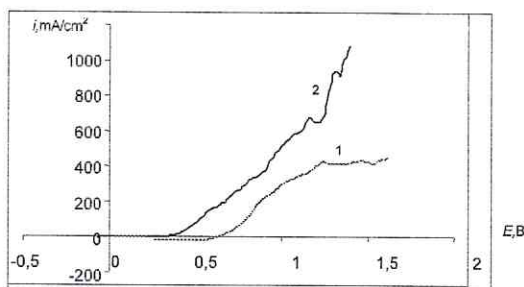


Рис. 8. Поляризационные кривые для сплавов в ультрамелкозернистом состоянии в 1М HCl: 1 — сплав №4, 2 — сплав №1

На рис. 7, 8 приведены в сравнении поляризационные кривые для сплава №1 и сплава №4 в 1М соляной кислоте. Из рис. 7 видно, что аустенитная структура как в КЗ, так и в УМЗ состоянии ионизируется с меньшими токами поляризации по сравнению с мартенситной структурой, что обусловлено наличием большего числа дефектов в мартенситном состоянии по сравнению с аустенитом.

В растворе хлорида натрия (рис. 9) наблюдается аналогичная картина: сплав с аустенитной

структурой ионизируется при более положительных потенциалах с меньшими плотностями тока. Однако плотности тока в анодно-анионной области значительно меньше, чем в растворе HCl.

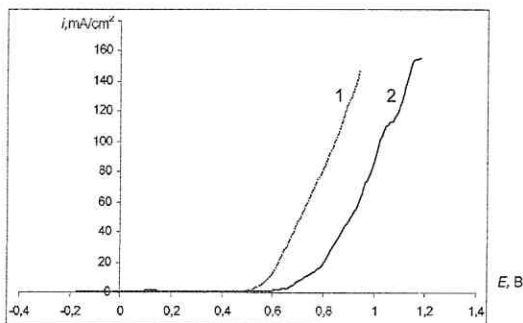


Рис. 9. Поляризационные кривые в 0,9% хлорида натрия для сплавов в ультрамелкозернистом состоянии: 1 — сплав № 1, 2 — сплав № 4

Пониженная устойчивость нитинола в УМЗ состоянии в активных средах (1М, 5М HCl), вероятно, обусловлена тем, что для него характерен малый размер зерен и большая протяженность их границ, а также высокая плотность дислокаций по границам, что в совокупности приводит к ускорению процессов растворения при взаимодействии с активирующими внешними средами типа растворов хлорида натрия и соляной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Потенциалы коррозии свидетельствуют о значительном снижении 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.

2. Сопоставление коррозионного поведения NiTi для КЗ и УМЗ структуры показывает, что в активных средах УМЗ структура более коррозионноактивна, так как чем больше количество дефектов в сплаве, тем выше коррозионная активность в коррозионно-активных средах. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ryhanen, J. Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy / *Jorma Ryhanen*. 1999.
2. Rondelli, G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy / *G. Rondelli Biomaterials*. 1996. 17. P. 2003–2008.
3. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. М.: Логос, 2000. 272 с.
4. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. М.: Физматлит, 2001.

ОБ АВТОРАХ



Амирханова Наиля Анваровна, проф., зав. каф. общей химии. Дипл. химик (КГУ, 1962). Канд. хим. наук, д-р техн. наук по технологии электрохимических производств (защ. М., ВИАМ, 1985). Иссл. в обл. электрохимической обработки.



Валиев Руслан Зуфарович, проф., дир. Ин-та физики перспективных материалов УГАТУ. Законч. Уральск. гос. тех. ун-т по спец. «Физика металлов» (1971). Д-р физ.-мат. наук в обл. физики твердого тела (1984). Иссл. по физике прочности и наноструктурным материалам.



Адашева Светлана Леонидовна, аспирантка каф. общей химии. Дипл. химик (БГУ, 2001). Готовит диссертацию о коррозионных и электрохимических свойствах Ni-Ti и его составляющих в различных структурных состояниях.



Прокофьев Егор Александрович, инж. ИФПМ УГАТУ. Дипл. инж.-материаловед (УГАТУ, 2000). Иссл. в обл. ультрамелкозернистых сплавов Ti-Ni с эффектом памяти формы.