

На правах рукописи



Абрамова Полина Владимировна

**ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СТРУКТУРЫ И СОСТОЯНИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА, НИКЕЛЯ И НИКЕЛИДА  
ТИТАНА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ  
ПРОЦЕССОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

**Научный руководитель:**

Коршунов Андрей Владимирович доктор химических наук, доцент, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Официальные оппоненты:**

Шейн Анатолий Борисович доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Иванова Наталья Владимировна кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул

Защита диссертации состоится «09» октября 2015 г. в 13.00 часов на заседании совета по защитах докторских и кандидатских диссертаций Д 212.088.03 при ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» по адресу: 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КемГУ и на сайте [http://www.kemsu.ru/pages/d03\\_dis\\_new](http://www.kemsu.ru/pages/d03_dis_new)

Автореферат разослан «06» августа 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.088.03,  
доктор физико-математических наук



А.Г. Кречетов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Перспективным направлением при создании новых конструкционных и функциональных металлических материалов является перевод крупнозернистой (КЗ) структуры металлов и сплавов в мелкозернистую и субмикрористаллическую (СМК) структуру. Наноструктурирование (НС) металлических материалов приводит к существенному улучшению их физико-механических характеристик (повышение прочности с сохранением пластичности) по сравнению с крупнозернистыми материалами.

Титан, никель, никелид титана и сплавы на их основе характеризуются высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью, что позволяет использовать такие материалы в качестве конструкционных при высоких удельных нагрузках, повышенных температурах, в коррозионно-активных средах. Материалы на основе TiNi обладают эффектом памяти формы, хорошей биологической совместимостью и являются перспективными для применения в медицине при изготовлении протезов, крепежной арматуры, имплантатов. Создание новых материалов зачастую связано с необходимостью миниатюризации изделий из них, что требует повышения прочностных характеристик при возрастающих удельных нагрузках, увеличения устойчивости структуры материала к изменению температуры, воздействию окисляющих коррозионно-активных сред в условиях эксплуатации. В связи с этим улучшение механических и физико-химических характеристик материалов на основе Ti, Ni и TiNi за счет создания объемной субмикрористаллической структуры обуславливает дополнительные преимущества таких систем.

Вместе с тем, воздействие окисляющих сред (окисление при нагревании в воздухе, коррозия в водных растворах) на наноструктурированные металлы и сплавы систематически не изучено. В связи с этим, исследование влияния структурных характеристик на закономерности процессов окисления является **актуальной** задачей физикохимии новых металлических материалов.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (Госконтракт «Разработка технологии ионно-плазменной обработки приповерхностного слоя имплантируемых в предсердия зонтичных устройств»); ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (Госконтракт «Исследование возможности повышения степени клеточной адгезии, пролиферации и жизнеспособности эндотелиальных клеток на сосудистых стентах из сплавов на основе никелида титана путём плазменно-иммерсионной ионной модификации их поверхности»).

**Степень разработанности темы исследования.** Анализ литературных данных показал, что закономерности процессов окисления пластически деформированных Ti, Ni и TiNi с мелкозернистой структурой при нагревании в воздухе и при контакте с водными растворами детально не изучены. Данные по влиянию особенностей объемной структуры и поверхностных слоев на скорость

окисления металлов и сплавов при нагревании, на параметры электрохимических процессов и коррозионную стойкость в растворах, состав и морфологию продуктов реакций зачастую противоречивы и не позволяют прогнозировать устойчивость таких материалов к воздействию окисляющих сред. Влияние перспективных биосовместимых кремнийсодержащих покрытий, сформированных на поверхности медицинских изделий из TiNi с памятью формы для защиты от токсического воздействия никеля на организм, на коррозионную стойкость сплава в биологических средах систематически не исследовано.

**Цель работы** заключалась в установлении влияния объемной структуры титана, никеля и никелида титана, состава и структуры поверхностных слоев на реакционную способность по отношению к окислению в воздухе и в водных растворах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Получить образцы Ti, Ni, TiNi с объемной субмикроструктурной структурой и с модифицированной поверхностью в условиях интенсивной пластической деформации, ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной обработки.

2. Изучить структурно-фазовые характеристики Ti, Ni, TiNi после интенсивной пластической деформации и модифицирования поверхности в условиях ионной имплантации.

3. Исследовать влияние структуры материала на закономерности процесса окисления в условиях линейного и изотермического нагревания в атмосфере воздуха.

4. Исследовать влияние структуры и способа обработки поверхности металла/сплава на электрохимические параметры и коррозионную стойкость в растворах серной и соляной кислот, щелочей, искусственной морской воде, физрастворе и искусственной плазме крови.

5. Разработать рекомендации по повышению термической устойчивости к окислению при нагревании и коррозионной стойкости TiNi в искусственных биологических средах.

**Научная новизна диссертационной работы:**

1. Впервые показано, что уменьшение размеров зерен низколегированного сплава на основе никелида титана  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  от микронного (30 мкм) до субмикронного (0,25 мкм) диапазона приводит к изменению параметров процесса окисления в атмосфере воздуха в различных температурных интервалах: при  $t < 600$  °С скорость окисления сплава с мелкозернистой структурой возрастает, при  $t \geq 600$  °С – уменьшается по сравнению с крупнозернистой структурой за счет формирования более плотного мелкокристаллического оксидного слоя.

2. Экспериментально показано, что пассивирующий слой значительной толщины на поверхности Ti с субмикроструктурной структурой (в отличие от Ti с крупнозернистой структурой) способствует снижению наводороживания поверхностных слоев металла при катодной поляризации в кислой среде и предотвращает их водородное охрупчивание.

3. Устойчивость пластически деформированного Ti к воздействию растворов  $H_2SO_4$  с высокой концентрацией (5 М) в значительной степени зависит

от времени контакта металла с раствором. После окончания индукционного периода (до 200 ч), в течение которого коррозионная стойкость СМК Ti выше, чем КЗ Ti, межкристаллитная коррозия существенно ускоряется и может приводить к быстрому разрушению пластически деформированного образца по всему объему.

4. Тонкие кремнийсодержащие слои на поверхности сплавов с памятью формы на основе TiNi, полученные с применением ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной обработки, с концентрацией кремния 30–50 ат. % на глубине 20–80 нм и с максимальной концентрацией Si в приповерхностном слое глубиной 5–40 нм существенно повышают коррозионную стойкость сплавов в биологических средах (физиологический раствор, плазма крови), предотвращают образование питтинга и микротрещин в поверхностных слоях, способствуют снижению токсичности медицинских изделий из сплавов за счет уменьшения выделения никеля в окружающую среду.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** На основе полученных в работе экспериментальных данных установлено влияние особенностей структуры Ti, Ni и TiNi на скорость окисления в воздухе и на параметры электродных процессов и коррозию в водных растворах, на состав и морфологию продуктов реакций. Взаимодействие Ti, Ni и TiNi с модифицированной структурой и поверхностью с окисляющими средами (кислородом воздуха при нагревании, водными растворами) позволяет определить условия (температурные интервалы, в которых металлы и сплав устойчивы к окислению; электрохимические параметры устойчивости к коррозионному разрушению в водных растворах) их оптимального использования в качестве основы при создании новых наноструктурированных конструкционных и функциональных материалов для машиностроения, энергетики, электротехники, медицины. По результатам выполнения диссертационной работы сформулированы рекомендации по повышению жаростойкости и коррозионной стойкости материалов.

**Методология и методы исследования.** Методология диссертационного исследования заключалась в модифицировании объемной структуры Ti, Ni и TiNi в условиях интенсивной пластической деформации, а также поверхностных слоев материалов, и изучении влияния этих структурных изменений на закономерности окисления металлов и сплава и на их электрохимические и коррозионные характеристики в растворах при одинаковых внешних условиях в сравнении с исходной крупнозернистой структурой. Исследования проведены с использованием современных физических и физико-химических методов: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектральный микроанализ, Оже-спектрометрия, электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, циклическая вольтамперометрия и др.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Модифицирование объемной структуры и поверхностных слоев Ti, Ni и TiNi с применением высокоэнергетических методов воздействия (интенсивная пластическая деформация, обработка в ионных пучках и в объемной плазме) в сочетании с механическими, термическими, химическими и электрохимическими методами приводит к формированию субмикроструктурной объемной

структуры материалов и к изменению химического и фазового состава, морфологии поверхностных слоев.

2. Температурные и кинетические характеристики процесса окисления Ti, Ni и TiNi, состав и морфология оксидных слоев определяются физико-химической природой металлов и их оксидов, размерами структурных единиц и способом обработки поверхностных слоев металлов и сплава.

3. Различия в электрохимическом поведении и коррозионной стойкости Ti, Ni и TiNi с субмикроструктурной структурой в водных растворах по сравнению с крупнозернистой структурой определяются структурой металла, закономерностями формирования пассивирующих слоев, их составом, структурой и устойчивостью в растворе.

4. Применение ионно-лучевого и плазменно-иммерсионного методов обработки и модифицирования поверхности никелида титана, приводящих к снижению содержания никеля в поверхностных слоях и формированию биосовместимых кремнийсодержащих покрытий, позволяет существенно повысить коррозионную стойкость сплава в биологических средах, уменьшить образование питтинга и микротрещин, минимизировать токсическое воздействие на организм медицинских изделий из никелида титана.

**Достоверность полученных результатов** определяется применением современного поверенного оборудования и аттестованных методик, использованием эталонных образцов, проведением параллельных измерений, статистической обработкой полученных данных, использованием независимых методов исследования, сравнением полученных результатов с литературными данными.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты исследований доложены и обсуждены на 6 международных и всероссийских конференциях, в том числе: XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2011); XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2012); IX Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2012).

**Личный вклад автора** состоял в самостоятельном анализе литературных данных по теме работы, постановке цели и задач исследования, проведении экспериментов и обработке полученных данных, формулировании положений и выводов диссертационной работы совместно с научным руководителем, участии в написании научных публикаций, выступлении с устными докладами на конференциях.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 6 тезисов докладов в материалах конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитированной литературы, включающего 131 источник. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 49 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** представляет собой критический обзор литературных источников, в котором рассмотрены методы получения металлов с СМК структурой, влияние структурных характеристик металлов на параметры процесса их окисления, на параметры электродных процессов и коррозионную стойкость в водных растворах. Рассмотрено влияние способа обработки поверхности TiNi на его коррозионную стойкость в биологических средах.

**Во второй главе** описаны объекты исследования (Ti, Ni, сплавы  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  и  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ ), приведены методики модифицирования их объемной структуры и поверхностных слоёв. Охарактеризованы методы изучения морфологии, состава и структуры металлических материалов, исследования процесса окисления при нагревании в воздухе, определения параметров электродных процессов и коррозии в водных растворах.

Объектами исследования являлись промышленные металлы Ti (BT1-0), Ni (H-0), сплавы технической чистоты  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  (TH-1) и  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  с крупнозернистой структурой. Образцы Ti и Ni с объемной мелкозернистой структурой получали, используя равноканальное угловое прессование (РКУП) по маршруту В<sub>С</sub> с применением 8 проходов с углом 90° в интервале температур 450–350 °С для Ti и при температуре 25 °С для Ni. Заготовки TiNi с СМК структурой получали методом ротационнойковки при 950 °С в виде стержней диаметром 25 мм и длиной 140 мм, которые отжигали при 500 °С (3 ч) и далее проводили РКУП с числом циклов 1–3 прохода.

Обработку поверхности образцов перед исследованиями проводили с использованием механического шлифования наждачной бумагой с убывающим размером зерна абразива, химического травления в смеси кислот HNO<sub>3</sub> (65 мас. %):HF (50 мас. %)=3:1 объёмных частей (об.ч.), электролитической полировки (ЭП) в смеси CH<sub>3</sub>COOH (97 %):HClO<sub>4</sub> (70 %)=3:1 об.ч. при U=30 В. Ионно-лучевое модифицирование поверхности TiNi кремнием проводили с использованием установки ДИАНА-3 в вакууме ~10<sup>-4</sup> Па, U=60 кВ, f=50 Гц, плотность потока 2·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>. Обработку образцов TiNi в объемной плазме, содержащей ионы кремния (плазменно-иммерсионная ионная модификация, ПИИМ «СПРУТ»).

Морфологию, состав и структуру полученных образцов исследовали с применением профилометрии (New-View 5000), Оже-спектрометрии (Шхуна-2), оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (Philips SEM-150 с EDS-анализатором, ЭМ-125 К), рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (Shimadzu XRD 6000).

Объемная структура образцов, полученных в результате деформационной и термической обработки, характеризуется следующими параметрами: Ti со средним размером зерен  $d_{cp}=0,46$  мкм (СМК-1) и  $d_{cp}=0,11$  мкм (СМК-2), Ni  $d_{cp}=0,27$  мкм,  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$   $d_{cp}=0,6$  мкм (СМК-1) и  $d_{cp}=0,25$  мкм (СМК-2). Особенности структуры металлов и сплавов после интенсивной пластической

деформации являются уменьшение размеров и изменение формы зерен, увеличение доли малоугловых границ (рис. 1). Средняя скалярная плотность дислокаций в объеме зерен СМК Тi достигает  $9 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$ , для Ni –  $7 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

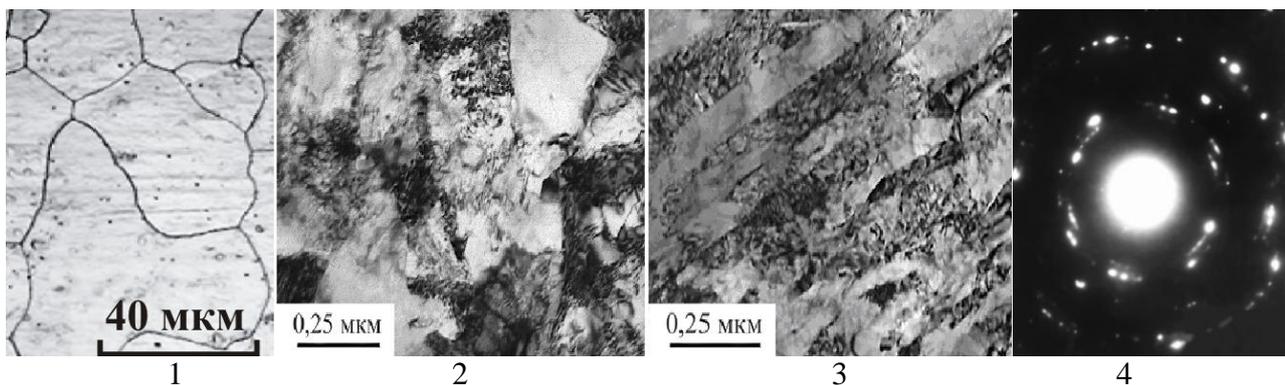


Рисунок 1 – Микрофотографии тонких фольг образцов Ti: 1) К3, 2) СМК-1, 3) СМК-2, 4) электронограмма СМК Ti

В соответствии с данными РФА для Ti с СМК структурой характерно смещение максимумов отражений в направлении возрастания межплоскостных расстояний  $d$  за счет повышения напряженности структуры металла и формирования  $\alpha$ -фазы с повышенным содержанием кислорода. Ряд пластически деформированных образцов содержит следы фаз оксидов (рис. 2). Фазовый состав TiNi характеризуется присутствием основной высокотемпературной кубической В2-фазы, а также фаз  $Ti_2Ni$  и  $Ti_3Ni_4$ .

Морфология, состав и структура поверхностных слоев образцов при использовании различных методов обработки претерпевают изменения. Химическое травление и электрополировка никелида титана  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  приводит к увеличению соотношения концентраций Ti:Ni в слое глубиной 80–100 нм от поверхности за счет селективного удаления никеля. При обработке в пучках ионов Si на поверхности TiNi формируется кремнийсодержащий слой глубиной 10–80 нм с максимальной концентрацией Si 30 ат. % на глубине 30–35 нм; в поверхностном слое происходит существенное уменьшение содержания Ni, формируется внешний оксидный слой толщиной ~20 нм, по составу близкий к  $TiO_2$  (рис. 3). При этом происходит снижение параметра шероховатости поверхности за счет уменьшения размеров зеренной структуры до 100 нм в тонком поверхностном слое.

При обработке  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  в объемной плазме аргона и кремния получено 4 серии образцов с различным составом поверхностных слоев (рис. 3): 1) обработка в плазме аргона, травление поверхностного слоя толщиной до 7 нм; 2) нанесение кремниевого покрытия толщиной 300 нм; 3) формирование равномерного кремнийсодержащего слоя толщиной 80 нм с максимальным содержанием Si 50 ат. % на глубине 5–6 нм; 4) формирование поверхностного слоя толщиной 80 нм с неравномерным (островковым) распределением Si. В результате обработки пучками ионов кремния в поверхностном слое TiNi формируется твердый раствор кремния в В2-фазе, присутствуют фазы  $Ti_2Ni$  и  $Ti_3Ni_4$ , а также кубический  $SiO_2$ .

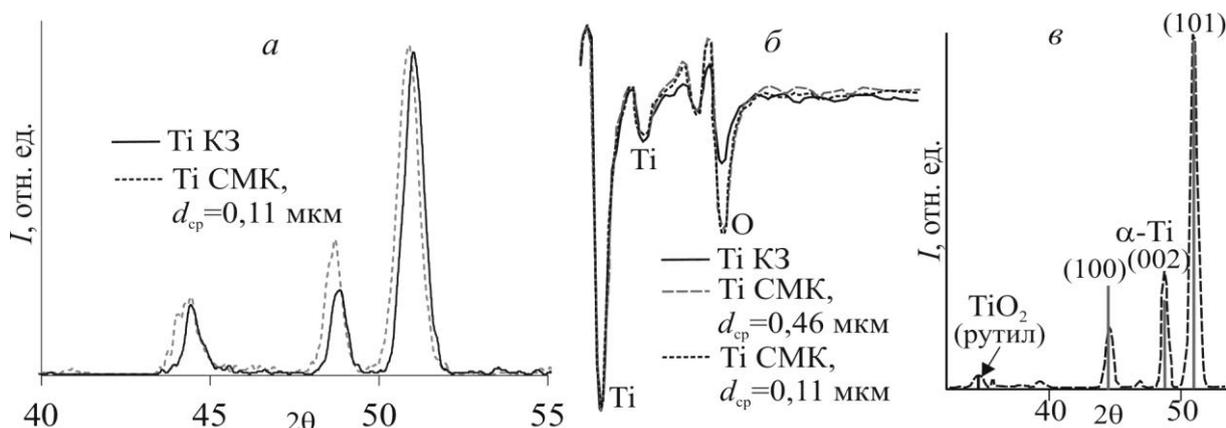


Рисунок 2 – Рентгенодифрактограммы (а) и Оже-спектры (б) (сравнение 200 нм) образцов Ti с различной структурой; рентгенодифрактограмма (в) Ti CMK ( $d_{cp}=0,11$  мкм)

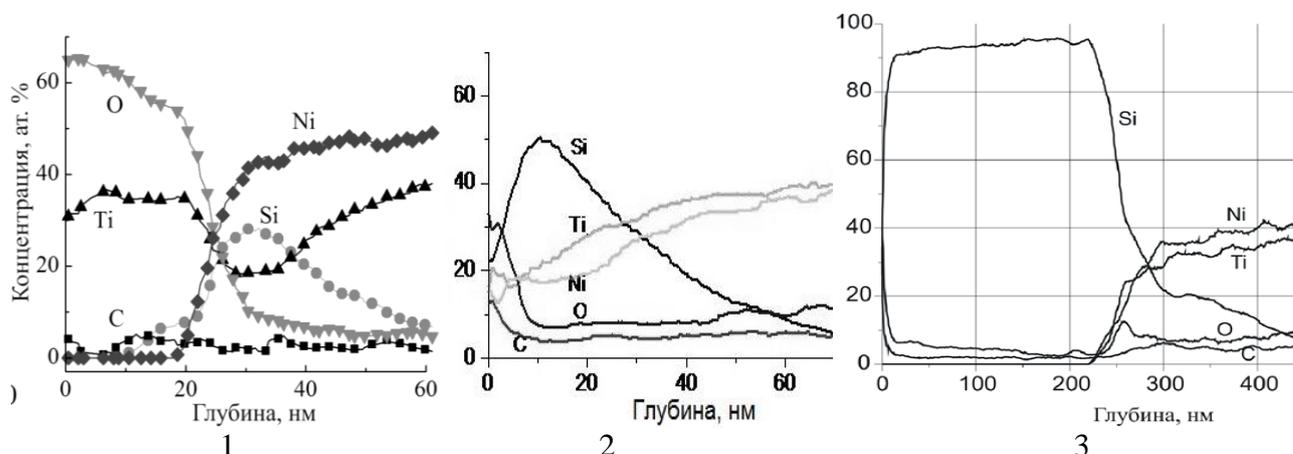


Рисунок 3 – Концентрационные профили элементов в поверхностном слое образцов  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  по данным Оже-спектроскопии: 1) после ионной имплантации; 2) формирование равномерного кремнийсодержащего слоя в объемной плазме; 3) формирование Si-покрытия в объемной плазме

**В третьей главе** представлены результаты изучения процессов окисления Ti, Ni, TiNi при линейном нагревании в воздухе и в изотермических условиях. Исследовано влияние способа обработки поверхности TiNi (электролитическое полирование, ионно-лучевая и плазменно-иммерсионная обработка) на термическую устойчивость к окислению. Параметры процесса окисления определяли с использованием методов ТГ и ДТА, морфологию и состав продуктов окисления исследовали при помощи электронной микроскопии, РФА, РСМА.

Влияние объемной структуры материалов на закономерности окисления в условиях линейного нагревания проявляется в изменении термических (температур начала интенсивного окисления  $t_{но}$ , температур максимальной скорости процесса  $t_{max}$ , температурных интервалов полного окисления) и кинетических параметров процесса, морфологии и состава продуктов окисления по сравнению с аналогичными данными для КЗ образцов (табл. 1).

В зависимости от природы металлов и их оксидов переход от КЗ к СМК структуре, как правило, сопровождается понижением температур начала окисления  $t_{но}$  (для Ni – повышением) и температур достижения максимальной

скорости окисления  $t_{\max}$ . Скорость окисления зависит не только от структуры металла, но и от структуры, состава и диффузионных характеристик оксидов. Для пластически деформированного Ni характерно понижение скорости окисления за счет формирования плотного слоя NiO, для никелида титана и его низколегированного сплава – повышение (табл. 1) вследствие формирования многофазного оксидного слоя. Для пластически деформированных металлов характерно немонотонное возрастание скорости окисления при линейном нагревании за счет влияния рекристаллизационных процессов (рис. 4). Параметры процесса окисления никелида титана принимают промежуточные значения относительно параметров процесса для Ti и Ni (табл. 1).

Таблица 1

Параметры процесса окисления порошкообразных образцов Ti, Ni, Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>47,3</sub>Fe<sub>2,7</sub> с различной структурой при линейном нагревании в воздухе

Образец	$d_{\text{cp}}$ , мкм	$t_{\text{но}}$ , °C	$t_{\text{max}}$ , °C	$v_{\text{max}} \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$\Delta m_{\text{max}}/m_0$ , %
Ti КЗ	35	665	900	3,7	43
Ti СМК-1	0,46	655	892	3,5	44
Ti СМК-2	0,11	625	880	3,2	44
Ni КЗ	20	535	1100	0,6	26
Ni СМК	0,27	600	760	0,2	25
Ti <sub>50,0</sub> Ni <sub>47,3</sub> Fe <sub>2,7</sub> КЗ	30	635	830	1,6	40
Ti <sub>50,0</sub> Ni <sub>47,3</sub> Fe <sub>2,7</sub> СМК-1	0,6	610	765	1,8	39

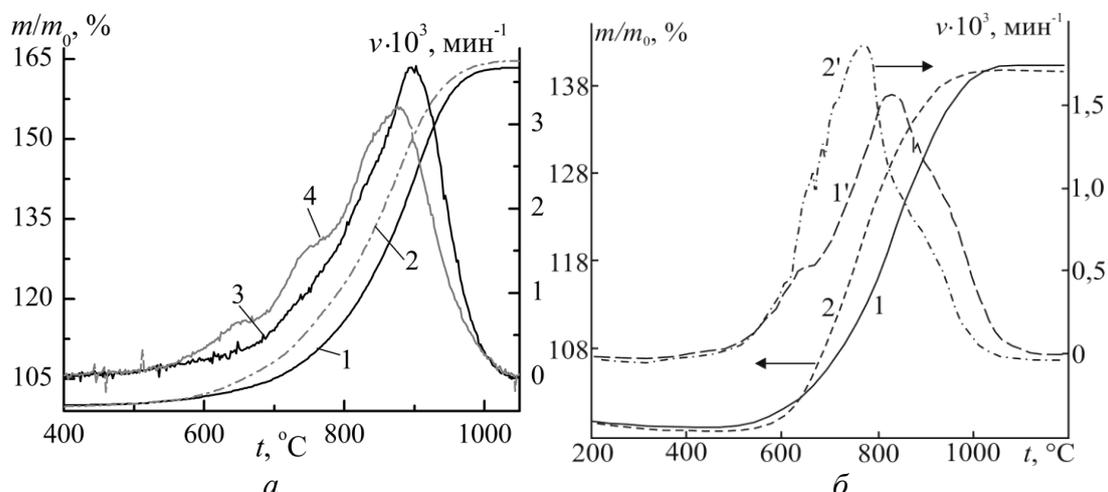


Рисунок 4 – Кривые ТГ и ДТГ порошкообразных образцов Ti, Ti<sub>49,2</sub>Ni<sub>50,8</sub> и Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>47,3</sub>Fe<sub>2,7</sub> при линейном нагревании в воздухе: а) Ti – 1,3) КЗ ( $d_{\text{cp}}=35$  мкм); 2,4) СМК-2 ( $d_{\text{cp}}=0,11$  мкм); б) Ti<sub>49,2</sub>Ni<sub>50,8</sub> – 1,1') КЗ ( $d_{\text{cp}}=30$  мкм), 2,2') Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>47,3</sub>Fe<sub>2,7</sub> СМК ( $d_{\text{cp}}=0,6$  мкм) ( $m_0=10$  мг,  $v_t=10$  град./мин,  $v_{\text{возд}}=100$  мл/мин)

Влияние объемной структуры материалов на кинетические параметры процесса окисления изучали в изотермических условиях. Порошкообразные образцы Ti и Ni нагревали в интервале температур 600–800 °C, Ti<sub>49,2</sub>Ni<sub>50,8</sub> и Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>47,3</sub>Fe<sub>2,7</sub> – в интервале 500–650 °C. Зависимости прироста массы от времени при различных температурах приведены на рис. 5.

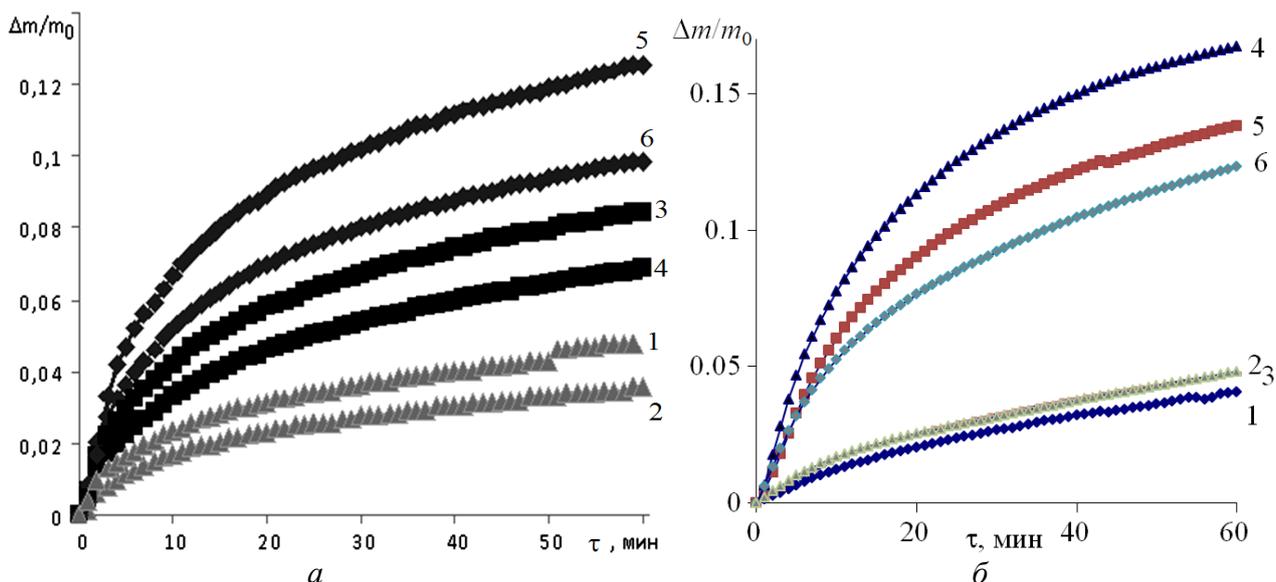


Рисунок 5 – Зависимости прироста массы порошкообразных образцов Ni и  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  с различной структурой от времени при температурах: а) Ni КЗ (1, 3, 5) и СМК (2, 4, 6): 1,2) 600; 3,4) 700; 5,6) 800 °С; б)  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  КЗ (1, 4), СМК-1 (2, 5) и СМК-2 (3, 6): 1-3) 550; 4-6) 650 °С ( $m_0=10$  мг,  $v_{возд}=100$  мл/мин);

Анализ результатов ТГ показал, что переход от КЗ к СМК структуре Ti приводит к увеличению скорости окисления образцов: при нагревании в течение 1 ч прирост массы для СМК-2 образца превышает величину  $\Delta m/m_0$  для КЗ на ~8 %. Напротив, для СМК Ni при аналогичных условиях характерно уменьшение скорости окисления по сравнению с КЗ (рис. 5), окисление при 800 °С (1 ч) приводит к увеличению массы КЗ образца на 13 %, тогда как СМК – на 10 % (рис. 5). Различный характер влияния объемной структуры Ti и Ni на скорость окисления определяется в большей степени структурно-фазовыми и диффузионными характеристиками оксидов металлов.

Анализ зависимостей  $\Delta m/m_0=f(\tau)$  для сплава  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  с различной структурой показал, что при нагревании образцов в интервале температур 500–550 °С с уменьшением размеров зеренной структуры наблюдается увеличение скорости прироста массы: при температуре 500 °С (1 ч) прирост массы образцов  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  с КЗ структурой составил 4 %, а СМК-1 и СМК-2 – 4,8 %. При  $t \geq 600$  °С наблюдается существенное уменьшение скорости окисления наиболее мелкозернистого образца сплава (рис. 5). Следовательно, присутствие большей доли никеля в сплаве обуславливает аналогичный (как и для Ni) характер зависимости скорости окисления материала от его структуры.

Использование метода аппроксимации при анализе кинетических зависимостей  $\Delta m/m_0=f(\tau)$  показало, что в исследуемых интервалах температур металлы и сплавы окисляются в соответствии с параболической зависимостью  $(\Delta m/m_0)^2=k_{\text{п}}\tau$  (при более длительном времени прокаливании – смешанной параболическо-кубической зависимостью), свойственной для диффузионно-контролируемых процессов окисления за счет образования на поверхности образца плотного сплошного оксидного слоя. Кинетические параметры процессов

окисления, вычисленные с использованием параболической зависимости, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры процесса окисления порошкообразных Ti, Ni, Ti<sub>49,2</sub>Ni<sub>50,8</sub> и Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>47,3</sub>Fe<sub>2,7</sub> с различной структурой в изотермических условиях ( $m_0=10$  мг,  $v_{\text{возд}}=100$  мл/мин)

Образец	$d_{\text{ср}}$ , мкм	$k_{\text{п}}$ (600 °С)	$E_{\text{а}}$ , кДж/моль	Образец	$d_{\text{ср}}$ , мкм	$k_{\text{п}}$ (600 °С)	$E_{\text{а}}$ , кДж/моль
Ti КЗ	35	$2 \cdot 10^{-5}$	192	TiNi КЗ	100	$2 \cdot 10^{-4}$	130
Ti СМК-1	0,46	$3 \cdot 10^{-5}$	189	TiNiFe КЗ	30	$3 \cdot 10^{-4}$	195
Ti СМК-2	0,11	$6 \cdot 10^{-5}$	173	TiNiFe СМК-1	0,6	$2 \cdot 10^{-4}$	167
Ni КЗ	20	$3 \cdot 10^{-5}$	148				
Ni СМК	0,27	$2 \cdot 10^{-5}$	185	TiNiFe СМК-2	0,25	$2 \cdot 10^{-4}$	192

Обозначения:  $k_{\text{п}}$  – эффективная константа скорости

Из анализа полученных кинетических данных следует, что при уменьшении средних размеров зерен Ti от 35 до 0,11 мкм величины  $k_{\text{п}}$  возрастают в ~3 раза, эффективная  $E_{\text{а}}$  снижается от 192 до 173 кДж/моль за счет повышения диффузионной проницаемости пластически деформированного металла. Напротив, измельчение зерен Ni приводит в аналогичных условиях к снижению  $k_{\text{п}}$  в ~1,5 раза,  $E_{\text{а}}$  возрастает от 148 до 185 кДж/моль. Причиной понижения скорости окисления пластически деформированного никеля является формирование более плотного, чем на поверхности КЗ Ni, мелкокристаллического оксидного слоя. Окисление пластически деформированного сплава Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>47,3</sub>Fe<sub>2,7</sub> ( $d_{\text{ср}}=0,25$  мкм) при  $t \geq 600$  °С протекает с меньшей скоростью, чем сплава с  $d_{\text{ср}}=0,6$  мкм, и при более высокой эффективной  $E_{\text{а}}$ . В соответствии с данными РФА и РСМА, замедление процесса окисления сплава при высоких температурах связано с формированием плотного слоистого оксида, внешний слой которого состоит преимущественно из TiO<sub>2</sub>.

Состав и структура поверхностных слоев, наряду с объемной структурой исследуемых металлов и сплавов, играют значительную роль в процессах окисления. Переход от КЗ к СМК структуре Ti сопровождается интенсификацией процесса окисления за счет развития процесса вдоль межзеренных границ металла, характеристики оксидного слоя практически не зависят от структуры металла. Напротив, характеристики оксидных слоев на поверхности Ni и TiNi в значительной мере зависят от объемной структуры металла. Анализ совокупности данных РФА, РСМА и электронной микроскопии показал, что на поверхности пластически деформированных Ni и сплавов TiNi при высоких температурах формируются плотные мелкокристаллические оксидные слои, усиливающие диффузионные ограничения процесса окисления (рис. 6). Поверхностный оксидный слой TiNi преимущественно состоит из TiO<sub>2</sub> за счет увеличения скорости диффузии катионов титана к поверхности раздела оксид/воздух.

Модифицирование поверхности TiNi кремнием в условиях ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной обработки существенным образом влияет на термическую стойкость к окислению. Установлено, что обработанный пучками

ионов кремния образец TiNi (TiNi-Si) при прокаливании в интервале температур  $t < 500$  °С более устойчив к окислению, чем электрополированный (ЭП) образец сплава (рис. 7).

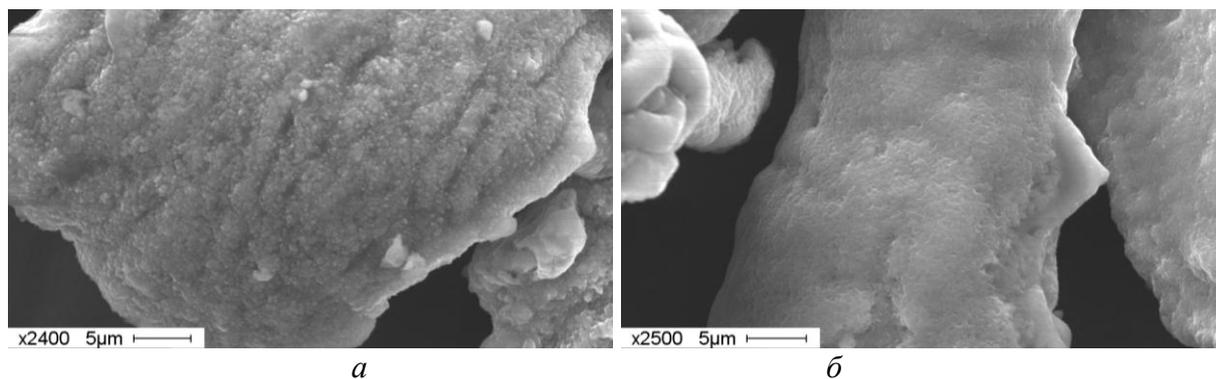


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности образцов  $Ti_{50.0}Ni_{47.3}Fe_{2.7}$  с различной структурой после прокаливании при 650 °С в воздухе (1 ч): а) КЗ, б) СМК-2

Окисленная поверхность образца TiNi-Si морфологически более однородна, окисленный слой имеет меньшую толщину, его локальное отслаивание не наблюдается. Окисление TiNi-ЭП сопровождается формированием многочисленных участков локального отслаивания поверхностного окисленного слоя, вследствие чего его защитная функция по отношению к окислению сплава снижается (рис. 7).

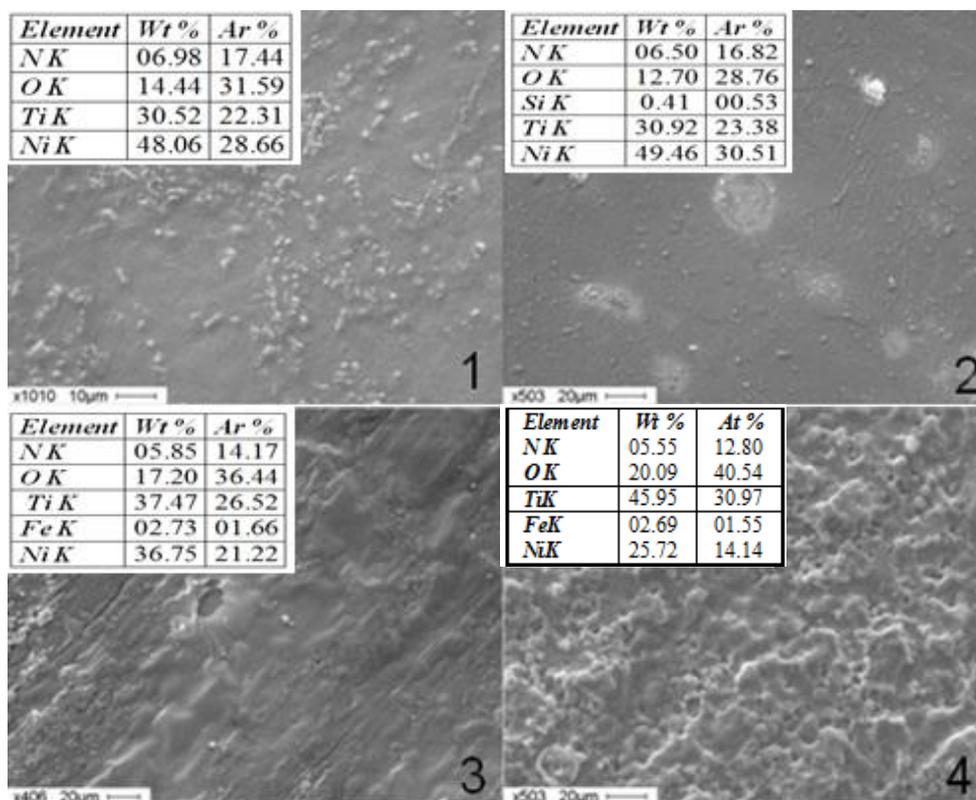


Рисунок 7 – Микрофотографии поверхности и результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов TiNi-ЭП (1), TiNi-Si (2), TiNiFe КЗ (3) и TiNiFe СМК (4) после прокаливании в воздухе при 400°С (1 ч)

Прокаливание пластически деформированных образцов сплава  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  с механически шлифованной поверхностью сопровождается изменением морфологии поверхностного слоя сплава, увеличением степени его окисленности и существенным перераспределением элементов в поверхностном слое по сравнению с  $TiNi-Si$  и  $TiNi-ЭП$  (рис. 7). Таким образом, модифицирование поверхности  $TiNi$  кремнием с использованием методов ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной обработки способствует повышению жаростойкости сплава в области температур  $t < 500$  °С, предотвращает деструкцию поверхностного слоя за счет снижения скорости диффузионного перераспределения  $Ti:Ni$  в приповерхностных слоях сплава. Характеристики оксидных слоев, образующихся при  $t > 500$  °С, практически не зависят от способа обработки поверхности сплава.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния структуры, характеристик поверхности  $Ti$ ,  $Ni$  и  $TiNi$  на их электрохимическое поведение и коррозионную стойкость в растворах кислот, солей и щелочей. Электрохимические и коррозионные свойства изучали с использованием потенциометрии, циклической вольтамперометрии (ЦВА, импульсный потенциостат/гальваностат ПИ-50-1.1) и гравиметрии. В работе использовали растворы 1–5 М  $H_2SO_4$ ; 0,1 М  $NaOH$ , 0,1–1,6 М  $HCl$ ; искусственную морскую воду ( $NaCl$  27,2;  $MgCl_2$  3,8;  $MgSO_4$  1,7;  $K_2SO_4$  1,3 г/л); 0,9 %  $NaCl$  (физраствор); искусственную плазму крови ( $NaCl$  6,8;  $NaHCO_3$  2,2;  $NaH_2PO_4$  0,026;  $Na_2HPO_4$  0,126;  $NaH_2PO_4$  0,026;  $KCl$  0,4;  $CaCl_2$  0,2;  $MgSO_4$  0,1 г/л).

Особенности влияния объемной структуры металлов на параметры электродных процессов. Из результатов измерений стационарных (коррозионных) потенциалов  $E_{ст}$  следует, что для  $Ti$  с КЗ структурой  $E_{ст}$  в растворах 1 М  $H_2SO_4$  принимает отрицательные значения  $-0,55$  В, для СМК  $Ti$  – положительные 0,12 В. Такие различия связаны с большей степенью исходной окисленности поверхностных слоев пластически деформированного металла. В зависимости от структуры исследуемых образцов  $Ti$  электродные процессы в условиях ЦВА протекают различным образом: для образца с КЗ структурой с увеличением  $E$  внешней поляризации в диапазоне от  $-1,0$  до 1,0 В в области  $E \approx -0,4$  В достигается максимум значения плотности тока анодного окисления  $i_a$ , который не характерен для  $Ti$  с СМК структурой (рис. 8).

Средние значения тафелевских коэффициентов  $b$  для КЗ и СМК  $Ti$  близки, для СМК  $Ti$  характерно уменьшение коэффициента  $a$ , что свидетельствует об изменении перенапряжения катодного процесса (табл. 3). Из сопоставления величин токов обмена  $I_0$  и поляризационного сопротивления  $R_p$  видно, что при прочих равных условиях процесс разряда водорода на поверхности электродов СМК более затруднен, чем на КЗ  $Ti$ . Таким образом, вследствие более высокой диффузионной проницаемости СМК  $Ti$  на его поверхности формируются оксидные слои большей толщины, что обуславливает различия в протекании электродных процессов.

Влияние объемной структуры металла на скорость роста поверхностных пассивирующих слоев изучали на примере  $Ti$  с использованием предварительной

обработки образцов (5 мин) в пассивирующих (65 мас. %  $\text{HNO}_3$ ) и активирующих (10 мас. %  $\text{HF}$ ) растворах кислот (рис. 9).

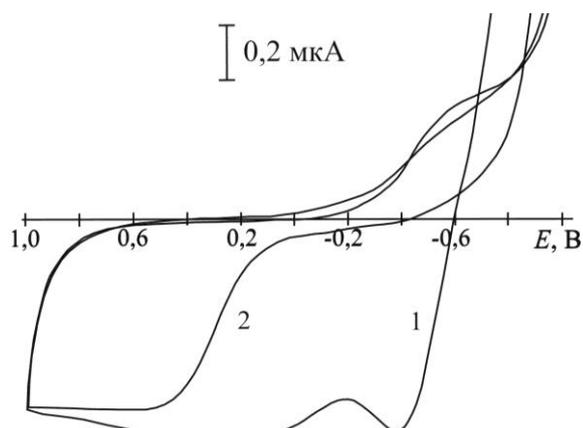


Таблица 3

Параметры катодного процесса на Ti электродах, имеющих различную структуру, в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Образец	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	Константы уравнения Тафеля		$I_0, \text{А/м}^2$	$R_p \cdot 10^{-3}, \text{Ом} \cdot \text{м}^2$
		$a$	$b$		
КЗ	-0,55	0,98	0,14	0,38	15,5
СМК-2	0,12	0,56	0,13	0,26	22,7

Рисунок 8 – ЦВА КЗ (1) и СМК (2) Ti в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E_H = -1,0 \text{ В}$ ,  $w = 50 \text{ мВ/с}$ )

Из анализа данных ЦВА следует (рис. 9), что предварительная выдержка в растворе  $\text{HNO}_3$  приводит к значительной пассивации поверхности. Анодное окисление образцов протекает при высоких положительных потенциалах, более высокие значения  $i_a$  для СМК образцов объясняется более развитой их поверхностью и формированием пассивирующего слоя большей толщины (рис. 9, а).

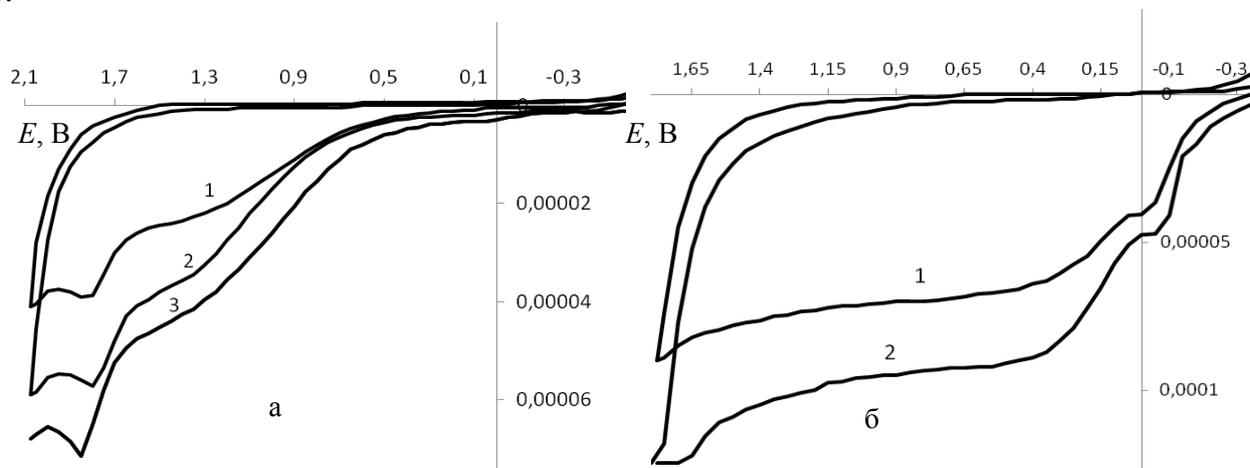


Рисунок 9 – ЦВА электродов из Ti с различной структурой в искусственной морской воде, предварительно обработанных а) в 65 %  $\text{HNO}_3$  и б) в 10 %  $\text{HF}$ : 1) КЗ; 2) СМК-1; 3) СМК-2 ( $E_H = -1,1 \text{ В}$ ,  $w = 10 \text{ мВ/с}$ ,  $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ , атмосфера  $\text{N}_2$ )

Травление Ti в плавиковой кислоте приводит к удалению поверхностного оксидного слоя, при этом интенсивное анодное окисление образцов начинается при отрицательных потенциалах (рис. 9, б). Для Ti с различной структурой пассивное состояние достигается при близких потенциалах (0,3 В), но значения тока пассивации для СМК структуры существенно выше, чем для КЗ Ti (рис. 9, б). Следовательно, на поверхности металла с СМК структурой в среде растворов

происходит формирование пассивирующих слоев с высокой скоростью и большей толщиной, чем на поверхности КЗ металла.

Влияние объемной структуры и поверхностных пассивирующих слоев на наводороживание Тi исследовали в условиях катодной поляризации при  $E = -0,7$  В в растворах 1 М  $H_2SO_4$ . Из данных ЦВА следует (рис. 10), что продолжительность электролиза влияет на величину  $i_a$  окисления при  $E = -0,35$  В: при поляризации в течение 10 мин происходит увеличение  $i_a$  в  $\sim 12$  раз. Для СМК Тi при аналогичных условиях не происходит появления максимума. При наводороживании КЗ Тi формируется тонкий гидридный слой, склонный к отслаиванию (растрескиванию) за счет напряжений структуры в поверхностном слое металла. В результате при анодной поляризации на ЦВА появляется максимум анодного окисления Тi. В случае СМК Тi сплошной гидридный слой не образуется вследствие влияния оксидных слоев большей толщины, затрудняющих диффузию водорода в металл. По этой причине эффект деструкции поверхностных гидридных слоев (водородное охрупчивание) не проявляется, при этом максимум тока анодного окисления Тi на ЦВА не фиксируется.

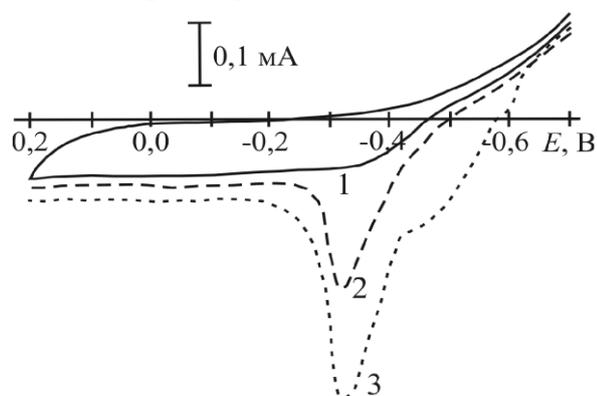


Таблица 4

Влияние структуры Тi на степень наводороживания при коррозии в 5 М  $H_2SO_4$  (время выдержки 25 сут., 23°С)

Обра- зец	Содержание водорода, мас. %	
	Исходное	После выдержки в растворе
КЗ	0,012	0,034
СМК-1	0,004	0,022
СМК-2	0,005	0,023

Рисунок 10 – ЦВА КЗ Тi в 1 М  $H_2SO_4$  после предварительной катодной поляризации при  $E_{\text{к}} = -0,7$  В в течение: 1) 0; 2) 5; 3) 10 мин ( $w = 10$  мВ/с)

В условиях свободной коррозии образцов Тi с различной структурой также происходит наводороживание поверхностных слоев металла. В табл. 4 приведены данные по содержанию водорода в КЗ и СМК Тi после коррозии в 5 М  $H_2SO_4$ . Из полученных данных следует, что по сравнению с КЗ Тi пластически деформированный Тi характеризуется более низким содержанием растворенного водорода как до, так и после выдержки в растворах. При формировании СМК структуры в условиях деформационного воздействия и отжига в Тi происходит снижение содержания растворенного водорода. За счет большей начальной окисленности СМК Тi (растворенный кислород, включения оксидов) при равных условиях выдержки в растворе степень его наводороживания ниже, что согласуется с данными ЦВА (рис. 10) и выводами о влиянии пассивирующих слоев на процесс наводороживания Тi с различной структурой.

Влияние объемной структуры металла на скорость свободной коррозии и тип коррозионного разрушения изучали на примере Тi в растворах 5 М  $H_2SO_4$  с использованием гравиметрического метода. Особенностью коррозии пластически

деформированных образцов является наличие продолжительного индукционного периода (до 200 ч), что объясняется большей толщиной пассивирующих слоев. По окончании индукционного периода скорость коррозии СМК Ti возрастает и в зависимости от особенностей структуры может превысить скорость коррозии КЗ Ti. Для образца Ti СМК-2 (обработка холодной прокаткой) коррозия протекает параллельно текстурно-ориентированным фрагментам структуры (рис. 11), за счет межкристаллитной коррозии происходит разрушение образца по всему объему. Коррозия КЗ Ti протекает с образованием питтинга (рис. 11). Аналогичные различия в коррозионном поведении характерны для КЗ и СМК Ni в хлоридсодержащих средах.

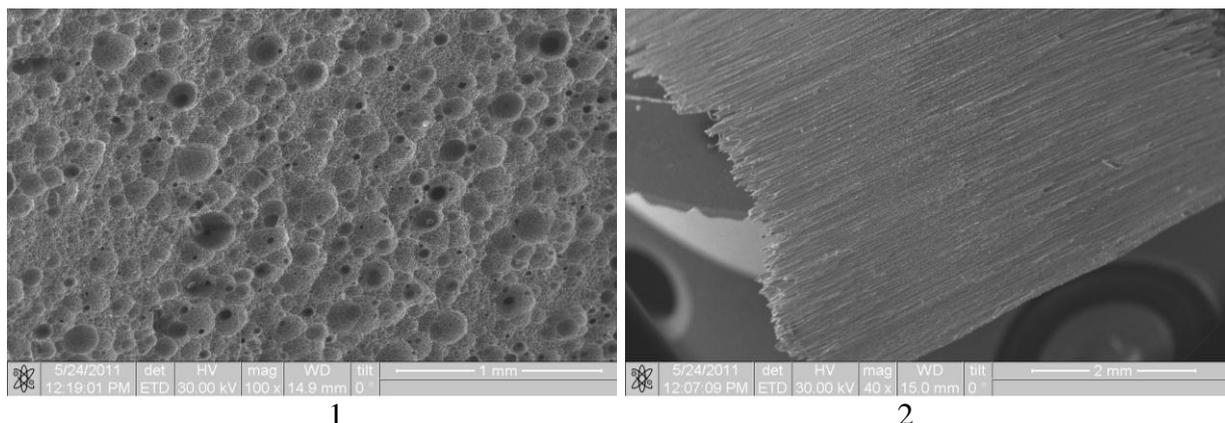


Рисунок 11 – Микрофотографии поверхности образцов Ti с различной структурой после коррозии в 5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 25 сут.: 1) КЗ, 2) СМК-2

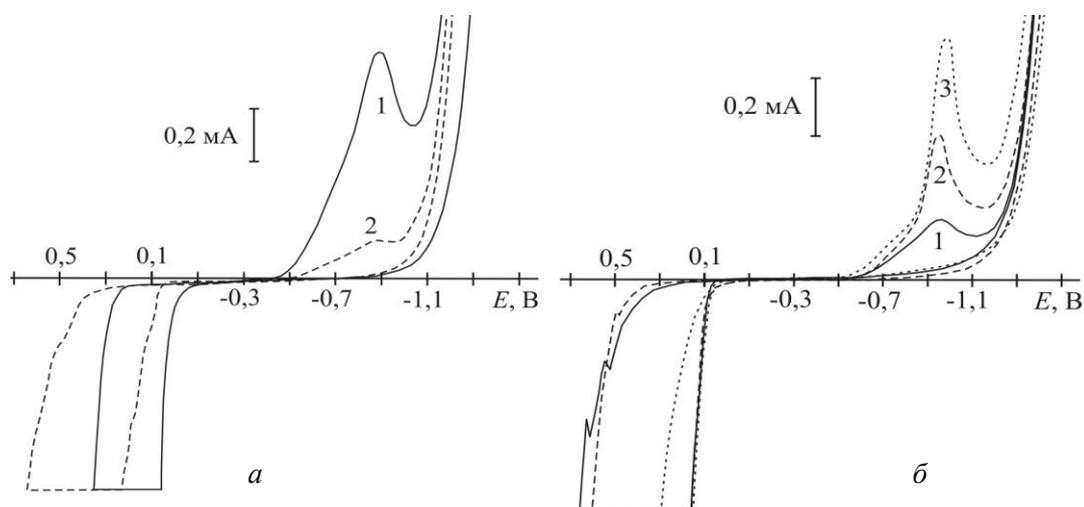


Рисунок 12 – ЦВА Ti<sub>49,1</sub>Ni<sub>50,9</sub> и Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>47,3</sub>Fe<sub>2,7</sub> в 0,9 % NaCl: а) TiNi КЗ ( $d_{cp}=30$  мкм): 1, 2 – циклы без обновления поверхности образца; б) TiNiFe: 1) КЗ ( $d_{cp}=30$  мкм), 2) СМК-1 ( $d_{cp}=0,6$  мкм), 3) СМК-2 ( $d_{cp}=0,25$  мкм) ( $E_H=-1,5$  В,  $w=10$  мВ/с,  $t=23$  °С, атмосфера N<sub>2</sub>)

Влияние объемной структуры TiNi на электрохимическое поведение изучали в 0,9 %-ном растворе NaCl. Из результатов ЦВА следует (рис. 12), что для механически шлифованных образцов Ti<sub>49,1</sub>Ni<sub>50,9</sub> и Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>47,3</sub>Fe<sub>2,7</sub> с КЗ структурой пассивное состояние сплава наблюдается в узком диапазоне потенциалов  $E \approx -0,4 \div 0,0$  В (рис. 12, а), при  $E_{max} = -0,9$  В наблюдается максимум катодного тока

восстановления окисленных форм Ni, образующихся при анодной поляризации образцов. Измельчение зерен  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  приводит к возрастанию  $i_k$  при  $-0,9$  В за счет возрастания селективного окисления Ni в СМК сплаве (рис. 12, б). Коррозия сплавов в 0,9 %-ном растворе NaCl протекает с образованием питтинга. Особенностью влияния объемной структуры сплава является несколько большая устойчивость СМК  $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  по сравнению с КЗ TiNi: более однородный фазовый состав сплава после деформационного и термического воздействия при формировании СМК структуры способствует повышению устойчивости сплава в растворе, что согласуется с данными ЦВА (рис. 12, 13).

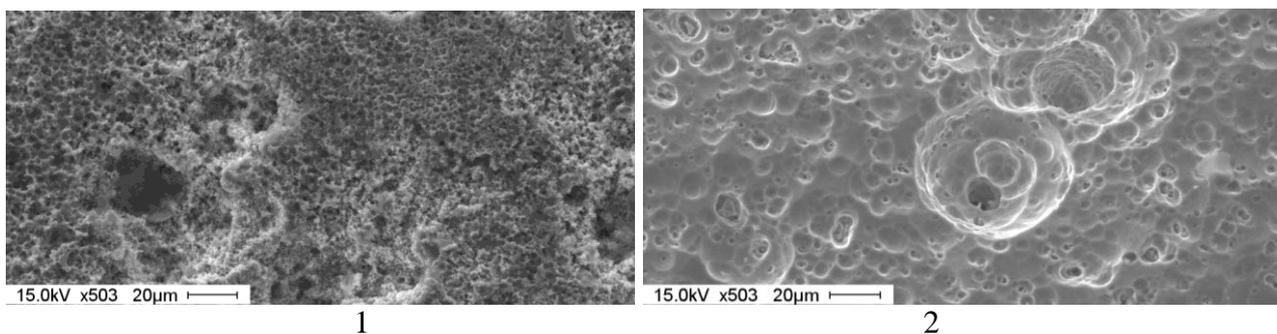


Рисунок 13 – Микрофотографии поверхности образцов TiNi с КЗ (1) и TiNiFe с СМК ( $d_{cp} = 0,25$  мкм) структурой (2) после коррозии в 0,9 %-ном растворе NaCl в условиях анодной поляризации при  $E = 1,0$  В

**В пятой главе** приведены результаты изучения влияния способа обработки и модифицирования поверхности TiNi кремнием на электрохимическое поведение и коррозионную стойкость в искусственных биологических средах. С использованием Оже-спектрометрии, рентгеноспектрального микроанализа, электронной микроскопии и ЦВА установлено, что формирование в условиях ионно-лучевой обработки TiNi поверхностного кремнийсодержащего слоя с максимальной концентрацией Si на глубине 30–40 нм с внешним слоем  $TiO_2$  толщиной 5–7 нм приводит к существенному повышению коррозионной стойкости сплава в искусственных биологических средах (физраствор, искусственная плазма крови): стационарный потенциал TiNi-Si по сравнению с  $E_{ст}$  механически шлифованного и электрополированного TiNi смещается в область положительных потенциалов (табл. 5), потенциал питтингообразования повышается до 0,9 В (нас. х.с.э.), снижается образование питтинга и трещин (рис. 14), уменьшается выделение никеля из поверхностных слоев сплава в раствор (табл. 5).

Применение плазменно-иммерсионного модифицирования поверхности TiNi кремнием позволяет сформировать тонкие сплошные поверхностные кремнийсодержащие слои толщиной до 80 нм с максимальным содержанием Si 50 ат. % на глубине 5–6 нм, а также тонкие (до 300 нм) кремниевые покрытия, способствующие значительному повышению коррозионной стойкости сплава в хлоридсодержащих средах. При этом поверхностные пассивирующие слои устойчивы до высоких положительных потенциалов 0,7–1,5 В; токсичность медицинских изделий из TiNi, обработанных таким способом, существенно снижается за счет уменьшения выделения никеля в растворы.

Таблица 5

Параметры коррозионного процесса и состав поверхностного слоя образцов TiNi до и после коррозии в потенциостатических условиях в искусственной плазме крови ( $t=37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , атмосфера  $\text{N}_2$ )

Образец	Потенциал, В		Элементный состав, ат. %							
			Исходное состояние				После выдержки при $E_{\text{п}}$ в течение 30 мин			
	$E_{\text{ст}}$	$E_{\text{п}}$	Ti	Ni	O	Si	Ti	Ni	O	Si
TiNi (МШ)	-0,43	-0,1	38	39	23	–	23	8	69	–
TiNi (ЭП)	-0,55	0,7	36	37	27	–	28	31	41	–
TiNi-Si	-0,35	0,9	39	41	19	1	39	41	18	2

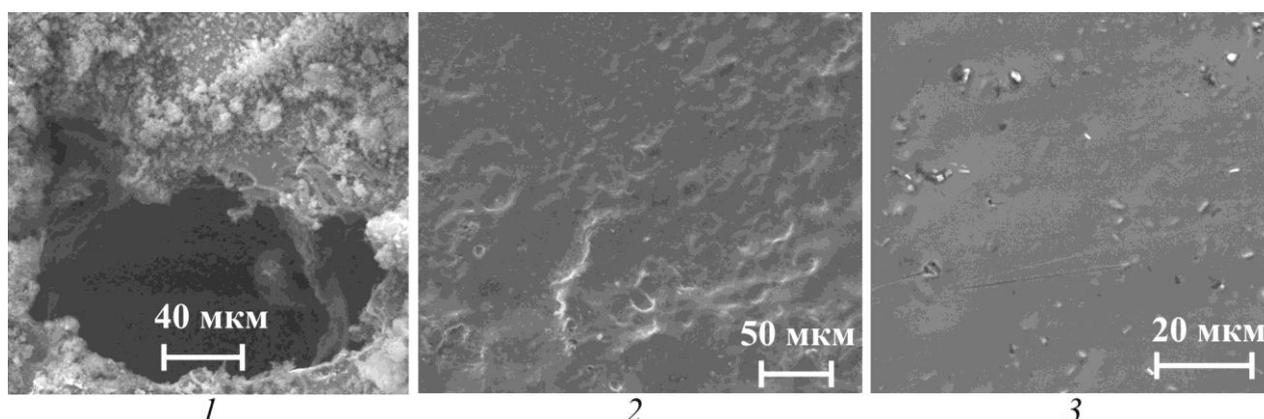


Рисунок 14 – Микрофотографии поверхности образцов  $\text{Ti}_{49,1}\text{Ni}_{50,9}$  после коррозии в искусственной плазме крови (потенциостатическая выдержка при  $E_{\text{п}}$ ,  $\tau=30$  мин,  $t=37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , атмосфера  $\text{N}_2$ ): 1) механически шлифованный, 2) электрополированный; 3) TiNi-Si

По результатам выполнения исследований сформулированы рекомендации по повышению жаростойкости и коррозионной стойкости сплавов на основе TiNi.

## ВЫВОДЫ

1. С применением интенсивной пластической деформации (равноканальное угловое прессование, ковка, холодная прокатка) в сочетании с термической обработкой из крупнозернистых Ti (BT1-0,  $d_{\text{cp}}=35$  мкм), Ni (H-0,  $d_{\text{cp}}=20$  мкм), низколегированного сплава на основе никелида титана  $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$  ( $d_{\text{cp}}=30$  мкм) получены образцы с объемной субмикроструктурой: Ti (СМК-1,  $d_{\text{cp}}=0,46$  мкм; СМК-2,  $d_{\text{cp}}=0,11$  мкм), Ni ( $d_{\text{cp}}=0,27$  мкм);  $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$  (СМК-1,  $d_{\text{cp}}=0,6$  мкм; СМК-2,  $d_{\text{cp}}=0,25$  мкм). Показано, что деформационная обработка металлов приводит к изменению химического и фазового состава как в объеме, так и в поверхностных слоях материалов: повышается содержание кислорода, углерода в виде твердых растворов и включений фаз оксидов, увеличивается толщина оксидных слоев.

2. Воздействие Si-ионных пучков и объемной кремниевой плазмы на поверхность никелида титана  $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$  позволяет сформировать тонкие поверхностные кремнийсодержащие слои со следующими характеристиками:

внешний слой  $\text{TiO}_2$  толщиной до 20 нм, содержание никеля на глубине 10–20 нм менее 20 ат. %, содержание кремния на глубине 20–80 нм до 30–50 ат. % с максимальной концентрацией Si в приповерхностном слое глубиной 5–40 нм, а также тонкие (до 300 нм) кремниевые покрытия.

3. По результатам исследования закономерностей окисления Ti, Ni и сплава  $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$  с различной объемной структурой при нагревании в воздухе установлено, что уменьшение средних размеров зерен Ti от 35 до 0,11 мкм приводит к увеличению скорости окисления в интервале 600–800 °С в ~2 раза и понижению эффективной  $E_a$  от 192 до 173 кДж/моль. Напротив, уменьшение размеров зерен Ni от 20 до 0,27 мкм при аналогичных условиях приводит к снижению скорости окисления в ~1,5 раза,  $E_a$  возрастает от 148 до 185 кДж/моль; уменьшение размеров зерен  $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$  от 30 до 0,25 мкм при  $t < 600$  °С приводит к увеличению скорости окисления, при  $t \geq 600$  °С – к замедлению процесса окисления по сравнению с исходным крупнозернистым образцом. Наблюдаемая закономерность объясняется формированием на поверхности Ni и  $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$  при высоких температурах более плотного, чем на поверхности КЗ материалов, мелкокристаллического оксидного слоя, усиливающего диффузионные ограничения процесса.

4. Формирование тонких кремнийсодержащих слоев на поверхности TiNi (ионно-лучевая и плазменно-иммерсионная обработка) с концентрацией кремния на глубине 20–80 нм до 30–50 ат. % и с максимальной концентрацией Si в приповерхностном слое глубиной 5–40 нм позволяет существенно повысить жаростойкость сплава в области температур  $t < 500$  °С. Преимущество использования Si заключается в образовании нелетучего оксида и в ковалентном характере связей Si в структуре поверхностного слоя сплава, что значительно замедляет диффузионные процессы в поверхностных слоях, снижает скорость окисления и толщину окисленных слоев.

5. Установлено, что катодная поляризация пластически деформированного Ti с СМК структурой при  $E = -0,7$  В (нас. х.с.э.) в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в отличие от КЗ Ti, не приводит к существенному насыщению поверхностного слоя металла водородом с образованием сплошного гидридного слоя вследствие влияния пассивирующего слоя значительной толщины. В аналогичных условиях наводороживание поверхностных слоев КЗ Ti протекает более интенсивно и приводит к появлению максимума тока анодного окисления Ti при  $E \approx -0,35$  В за счет растрескивания поверхностного гидридного слоя.

6. Корректность использования результатов электрохимических исследований при долгосрочном прогнозировании скорости коррозии пластически деформированных металлов не всегда обоснована. На примере пластически деформированного Ti с СМК структурой показано, что его устойчивость к воздействию растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с высокой концентрацией (5 М) в значительной степени зависит от времени контакта металла с раствором. После окончания индукционного периода (до 200 ч) межкристаллитная коррозия существенно ускоряется и может приводить к быстрому разрушению образца по всему объему.

7. Коррозионная стойкость сплавов с памятью формы на основе TiNi в биологических средах (физиологический раствор, плазма крови) может быть существенно повышена путем формирования тонких поверхностных кремнийсодержащих слоев (ионно-лучевая и плазменно-иммерсионная обработка) с хорошей биосовместимостью. Оптимальные концентрационные параметры слоев по глубине от поверхности сплава: содержание никеля на глубине 10–20 нм менее 20 ат. %, содержание кремния на глубине 20–80 нм до 30–50 ат. % с максимальной концентрацией Si в приповерхностном слое глубиной 5–40 нм, а также тонкие (до 300 нм) кремниевые покрытия. Такие слои устойчивы до высоких положительных потенциалов 0,7–1,5 В (нас. х.с.э.), предотвращают образование питтинга и микротрещин в поверхностных слоях, способствуют снижению токсичности медицинских изделий из сплавов за счет уменьшения выделения никеля в окружающую среду.

**Основное содержание работы** изложено в статьях:

1. **Божко (Абрамова), П.В.** Электрохимическое поведение пластически деформированного титана в растворах серной кислоты / **П.В. Божко (Абрамова), А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков, И.В. Раточка** // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 17–24.

2. Коршунов, А.В. Реакционная способность субмикрочастиц титана. II. Электрохимические свойства и коррозионная стойкость в растворах серной кислоты / А.В. Коршунов, А.П. Ильин, **П.В. Абрамова**, А.И. Лотков, И.В. Раточка // Перспективные материалы. – 2012. – № 5. – С. 13–20.

3. Псахье, С.Г. Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах / С.Г. Псахье, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, А.П. Ильин, **П.В. Абрамова**, А.В. Коршунов, В.П. Сергеев, А.Р. Сунгатулин // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 21–27.

4. Псахье, С.Г. Коррозионная устойчивость модифицированного кремнием никелида титана в плазме крови / С.Г. Псахье, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, **П.В. Абрамова**, А.И. Галанов, А.В. Коршунов // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 5–10.

5. **Bozhko (Abramova), P.V.** Reactivity of Submicrocrystalline Titanium: II. Electrochemical Properties and Corrosion Stability in Sulfuric Acid Solutions / **P.V. Bozhko (Abramova), A.V. Korshunov, A.P. Pjin, A.I. Lotkov, I.V. Ratochka** // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4. – № 2. – P. 85–91.

6. **Абрамова, П.В.** Влияние структуры никелида титана на особенности процесса окисления при нагревании и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах / **П.В. Абрамова**, А.В. Коршунов, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, А.А. Батулин, В.И. Копылов, В.О. Семин // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 88–95.

*Кроме приведенных статей результаты диссертационной работы опубликованы в 6 тезисах докладов в материалах конференций.*