ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Физическая мезомеханика.

**Материалы с многоуровневой иерархически
организованной структурой и интеллектуальные
производственные технологии»,**

**посвященная 90-летию со дня рождения
основателя и первого директора ИФПМ СО РАН
академика Виктора Евгеньевича Панина**

в рамках

**Международного междисциплинарного симпозиума
«Иерархические материалы: разработка и приложения
для новых технологий и надежных конструкций»**

**5–9 октября 2020 года
Томск, Россия**

Томск
Издательство ТГУ
2020

DOI: 10.17223/9785946219242/264

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА НА КОРРОЗИОННЫЕ
СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО Ti-Ni-Nb СПЛАВА, СФОРМИРОВАННОГО НА
ПОВЕРХНОСТИ TiNi ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫМ СПОСОБОМ**

^{1,2}Гудимова Е.Ю., ¹Нейман А.А., ^{1,2}Тимошевская С.Ю., ^{1,2}Мейснер Л.Л.

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

²НИ Томский государственный университет, Томск

Негативными последствиями коррозии металлов и сплавов являются выход ионов в окружающую среду: биологические жидкости, ткани, внутренние органы. Помимо нежелательных биологических реакций организма, коррозия может вызывать преждевременное нарушение структурной целостности металлического имплантата. Повышение коррозионных свойств возможно путем изменения элементного состава и/или шероховатости поверхности изделия, за счет нанесения покрытий или модификации поверхности пучками электронно и ионов. В связи с этим представляется актуальным синтез поверхностного сплава на основе Ti-Nb толщиной 1-2 мкм на TiNi подложке. Это позволит одновременно увеличить коррозионную стойкость и биосовместимость TiNi сплава и сохранить механические свойства конструкции в целом. Цель работы – определить роль топографии и элементного состава поверхностных Ti-Ni-Nb сплавов, сформированных на TiNi подложке электронно-пучковым способом, в изменении коррозионных свойств материала в целом.

В работе исследовались плоские образцы TiNi сплава листового проката марки TH1 (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»). Химический состав сплава (вес. %): 55,54 % Ni, 0,05 % C, 0,045 % O, 0,009 % N, баланс Ti. Перед модификацией поверхности образцы TiNi подвергались химическому травлению в растворе кислот 3 ч. HNO_3 + 1 ч. HF, механическому шлифованию на станке Saphir 550 (ATM GMBH, Германия) до «зеркального блеска» и электрохимической очистки в охлажденном до $T = 273$ К растворе кислот 3 ч. $\text{CH}_3\text{COOH} + 1$ ч. HClO_4 . Формирование поверхностных Ti-Ni-Nb сплавом проводили на установке «РИТМ-СП» (ИСЭ СО РАН, г. Томск) путем импульсного ($n=10$) электронно-пучкового плавления системы «Ti₇₀₋₈₅Nb₃₀₋₁₅ покрытие, толщиной 100 нм /TiNi подложка» в режиме: $\tau = 2-3$ μs , $E_s = 1.7 \pm 0.3$ Дж/см². Исследование морфологии и топографических характеристик поверхности осуществляли на оптическом микроскопе «Axiovert-200MAT» (Zeiss, Германия) и интерферометре – профилометре «New View 6200» (Zygo, США). Анализ элементного состава образцов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) «LEO EVO 50» (Zeiss, Германия) с использованием волнодисперсионного спектрометра (ВДС) «Inca Wave 500» (Oxford Instruments, Англия) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Оборудование, используемое для исследования, расположено на базе ЦКП «Нанотех» (ИФПМ СО РАН, г. Томск, Россия). Коррозионные испытания проводились на потенциостате-гальваностате «P30-S» (Elins, Россия) в НГТУ (г. Новосибирск, Россия), с применением хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве коррозионной среды использовали раствор Рингера-Локка: Na^+ 156,2; K^+ 5,6, Ca^{2+} 2,2; Cl^- 161,6 и HCO_3^- 2,4 мМ. Поляризационные кривые получали в диапазоне от -0.1 до 1.5 В относительно значения потенциал разомкнутой цепи, при скорости 1 мВ/с.

Согласно данным оптической микроскопии и профилометрии, в результате электронно-пучкового синтеза формируется поверхность с развитым рельефом. Средняя шероховатость поверхности модифицированных образцов увеличивается в 2 раза относительно значения для исходного TiNi сплава ($R_a(\text{TiNi}) = 0.180$ мкм): $R_a(\text{TiNi-Nb}_{15}) = 0.230$ мкм, $R_a(\text{TiNi-Nb}_{30}) = 0.256$ мкм. Анализ элементного состава поверхностного слоя толщиной 0,5 мкм ($U=10$ кВ) образцов TiNi-Nb₁₅ и TiNi-Nb₃₀, полученный методом ВДС/РЭМ, показал, что состав поверхностных сплавов отличается от осаждаемых покрытий (Таблица 1). Наличие никеля на поверхности обусловлено диффузными процессами,

Секция 6. Иерархически организованные материалы и низкоразмерные структуры для биомедицинских приложений

протекающими в результате электронно-пучкового плавления системы «покрытие/подложка». Данный эффект также наблюдался ранее в системе Ti-Ni-Ta.

Таблица 1. Элементный состав образцов с поверхностными Ti-Ni-Nb сплавами на TiNi подложке до и после коррозионных испытаний, полученный методом ВДС/РЭМ при ускоряющем напряжении 10 кВ

	Ti, at%	Ni, at%	Nb, at%	O, at%	C, at%
TiNi-Nb ₁₅	57.1	27	7.5	3.8	4.6
TiNi-Nb ₃₀	50.7	22.7	16.1	6.1	4.4

В исходных образцах TiNi потенциал коррозии составляет $E_{\text{согг}} = -327 \text{ mV}$, а плотность тока коррозии $-j_{\text{согг}} = 0.013 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Также фиксируется потенциал пробоя пассивно пленки $-E_{\text{бр}} = 890 \text{ mV}$. Это свидетельствует о высокой стабильности оксидной пленки на исходной поверхности TiNi сплава после механической шлифовки и финишной электролитической полировки. В образцах TiNi-Nb₁₅ с синтезированным поверхностным сплавом (кривая 2) наблюдается незначительное смещение потенциала коррозии ($E_{\text{согг}} = -331 \text{ mV}$) в отрицательную область и уменьшение плотности тока на порядок относительно значений для образцов в исходном состоянии. Иными словами, коррозионные свойства поверхностного сплава увеличиваются относительно исходного состояния. Однако пробой пассивной пленки наступает раньше, при достижении значения $E_{\text{бр}} = 692 \text{ mV}$. Это обусловлено, в основном, формированием развитой поверхности в результате многократной электронно-пучковой обработки. Обнаружено, что увеличение концентрации легирующего элемента в поверхностном сплаве, образец TiNi-Nb₃₀, приводит к незначительному изменению потенциала коррозии. Плотность тока коррозии в данных образцах близко к значению для исходного TiNi сплава. Важно отметить, что потенциал пробоя пассивной пленки в образцах TiNi-Nb₃₀ составляет $E_{\text{бр}} = 424 \text{ mV}$, что в 2 раза меньше, чем в исходном образце, и в 1.6 раз меньше, чем в TiNi-Nb₁₅. Иными словами, увеличение концентрации легирующего компонента в поверхностном Ti-Ni-Ta сплаве приводит к ухудшению коррозионных параметров материала. Для более ясного понимания причин ухудшения коррозионных свойств сплавов при повышении концентрации легирующего элемента необходимы дополнительные исследования состава и структуры оксидной пленки до и после коррозионных испытаний.

Коллектив авторов выражает благодарность сотрудникам НГТУ за проведение коррозионных испытаний в лице заведующего кафедрой д.т.н., профессора Батаева В.А. и аспиранта Иванова И.В.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект III.23.2.1.