

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.82:546.74:54-19:546.28:66.088

DOI: 10.17223/24135542/6/1

П.В. Абрамова¹, А.В. Коршунов¹, А.И. Лотков², О.А. Кашин²

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

² *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия)*

Влияние объемной структуры никелида титана и состава его поверхностного слоя на особенности окисления при нагревании в воздухе

Исследовано влияние состава и структуры поверхностного слоя никелида титана на процесс окисления при нагревании в воздухе. Показано, что переход никелида титана от крупнозернистой ($d_{ср} = 20\text{--}40$ мкм) к субмикроструктурной ($d_{ср} = 0,6$ мкм) структуре приводит к повышению термической стойкости к окислению вследствие формирования более плотного оксидного слоя, усиливающего диффузионные ограничения процесса. Установлено, что модифицирование поверхности никелида титана кремнием приводит к повышению жаростойкости образца в области температур ниже 500°C . При более высоких температурах происходят отслаивание и растрескивание кремнийсодержащего слоя, сопровождающееся значительным увеличением доли никеля в поверхностном слое.

Ключевые слова: никелид титана; крупнозернистая и субмикроструктурная структура; модифицирование кремнием; окисление.

Введение

Наноструктурирование металлических материалов приводит к существенному улучшению их физико-механических характеристик (микротвердости, пределов прочности и текучести) по сравнению с крупнозернистыми материалами [1–3].

Изделия из сплавов на основе никелида титана TiNi находят широкое применение в машиностроении, медицине за счет таких свойств, как память формы, циклическая долговечность, высокая коррозионная стойкость и биохимическая стабильность [4, 5]. Наноструктурирование TiNi с использованием интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет повысить пределы прочности и текучести с сохранением пластичности по сравнению с крупнозернистой (КЗ) структурой. Сплав с субмикроструктурной (СМК) структурой используется для производства медицинских изделий (клипсы, муфты). Температурный интервал сохранения СМК структуры, полученной при ИПД, составляет $350\text{--}450^\circ\text{C}$ [6].

При эксплуатации изделий из TiNi при повышенных температурах происходит окисление сплава, в результате которого состав и структура поверхностных слоев могут существенно изменяться. В работе [7] показано, что процесс окисления КЗ TiNi в условиях изотермического нагрева в кислороде при температуре 450°C протекает в соответствии с логарифмическим законом, толщина слоя окислы, сформировавшейся в течение 4 ч и состоящей из TiO₂, составляет порядка 185 нм. При повышении температуры окисления до 550–750°C кинетическое уравнение процесса меняется на параболическую зависимость [8]. По различным оценкам, энергия активации процесса окисления составляет 133 [7], 226 [8] или 250 кДж/моль [9]. При этих условиях лимитирующей стадией процесса является диффузия катионов титана в формирующийся поверхностный оксидный слой.

Сведения о составе оксидного слоя в различных источниках не согласуются между собой. Продуктом окисления TiNi в широком интервале температур является преимущественно TiO₂ [10]. В работе [11] показано, что при температуре 450°C поверхностный и средний слои окислы состоят из TiO₂. Под слоем рутила находится слой, содержащий большую долю никеля. В интервале температур 500–600°C на поверхности TiNi формируется никельсодержащий слой [12]. В работах [7, 8, 13] установлено, что при окислении в интервале температур 550–750°C на поверхности сплава формируется многослойная окисла, наружный слой которой состоит из рутила TiO₂, промежуточный слой представляет собой смесь TiO₂ и твердого раствора Ni(Ti), внутренний – тонкий слой интерметаллида TiNi₃. Согласно данным авторов [8, 9, 14–16] средний слой окислы состоит из смеси TiO₂ и NiTiO₃. Повышение температуры от 400 до 800°C приводит к существенному снижению доли никеля в приповерхностных слоях [15, 16].

Из анализа литературных данных следует, что влияние объемной структуры пластически деформированного TiNi на параметры процесса окисления не изучено. Влияние защитных жаростойких покрытий на устойчивость поверхности сплава к окислению систематически не исследовано. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния СМК структуры и присутствия защитного поверхностного кремнийсодержащего слоя на особенности окисления TiNi при нагревании в воздухе.

Экспериментальная часть

Материалы и методы исследования. В работе использовали никелид титана Ti_{49,2}Ni_{50,8} (далее TiNi) и низколегированный сплав Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7} (далее TiNi–Fe) технической чистоты с крупнозернистой структурой. Примесь Fe вводится в сплав для повышения стабильности объемной мелкозернистой структуры, которая формируется в условиях пластической деформации. Заготовки исследуемых сплавов TiNi и TiNi–Fe получали методом ротационнойковки при 950°C в виде стержней диаметром 25 мм и длиной 140 мм. Из стержней при температуре 800°C проковывали квадратные прутки 16×16 мм², далее производили отжиг при 500°C в течение

3 ч. Для получения субмикроструктурной (СМК) структуры прутки TiNi и TiNi-Fe подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) с углом 90° и числом проходов 1–3.

В качестве материала для создания защитных поверхностных слоев на TiNi выбран кремний, на основе которого можно получать как сплошные Si-покрытия, так и слои твердых растворов и соединений с компонентами сплава. Модифицирование поверхности КЗ образцов TiNi кремнием осуществляли двумя способами: ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной ионной имплантацией (ПИИМ) [17]. Перед обработкой пучками ионов кремния поверхность образцов пластинчатой формы ($1 \times 10 \times 50$ мм) подвергали дополнительной обработке: механическому шлифованию (МШ) с использованием наждачной бумаги с убывающим размером зерна, затем химическому травлению в смеси 65%-ной азотной и 50%-ной фтороводородной кислот (3:1 объёмных частей) и электролитическому полированию (ЭП) в смеси 97%-ной уксусной и 70%-ной хлорной кислот (3:1 объёмных частей) при $U = 30$ В. Удаление остатков электролита с поверхности образца проводили путем промывания в воде с использованием ультразвуковой ванны ИЛ 100-4.

Обработку поверхности TiNi в пучках ионов кремния проводили с использованием установки «ДИАНА-3» при следующих параметрах: $P \approx 10^{-4}$ Па, $U = 60$ кВ, $f = 50$ Гц, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² [18]. Обработку поверхности в объемной кремнийсодержащей плазме проводили на установке «СПРУТ» (разработана и изготовлена в Томском государственном университете) при следующих параметрах: $P \approx 0,3\text{--}0,4$ Па, $U = 50\text{--}1000$ В; $f = 50$ кГц [19].

Определение параметров процесса окисления при нагревании в атмосфере сухого воздуха проводили методами термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора SDT Q 600 в динамическом и изотермическом режимах. Навески образцов ($m_0 = 10$ мг) в порошкообразном и компактном состоянии нагревали до 1200°C , точность измерения массы образцов составляла 10 мкг. Объемная скорость потока воздуха в рабочей зоне печи $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин.

Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием профилометрии (New-View 5000), оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), Оже-спектроскопии (Шхуна-2), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором). Для изучения фазового состава образцов применяли метод рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD 6000).

Результаты и их обсуждение

В соответствии с данными микроскопии размеры зерен в крупнозернистом исходном состоянии сплава составляли от 20 до 40 мкм ($d_{\text{ср}} = 30$ мкм). При температурах выше 2°C крупнозернистый сплав имеет монофазную B2 структуру (упорядоченная кубическая фаза). При периодическом охла-

ждении и нагреве в интервале температур от 2 до -196°C (жидкий азот) в сплаве протекают мартенситные превращения в последовательности $\text{B2} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{R} + \text{B19}'$ (R и $\text{B19}'$ – мартенситные фазы с ромбоэдрической и моноклинной структурой соответственно).

В результате одного прохода РКУП в сплаве TiNi-Fe формируется неоднородная по размерам фрагментов (от 100 нм до 1–1,5 мкм) зеренно-субзеренная структура. Средний размер зёрен/субзёрен составляет 600 нм (TiNi-Fe – СМК-1, $d_{\text{ср}} = 0,6$ мкм). Микроструктура сплава после 3 проходов РКУ прессования качественно подобна микроструктуре образцов после одного прохода РКУ прессования, но отличается значительно более тонким зеренно-субзеренным строением. Максимальный размер фрагментов зеренно-субзеренной структуры не превышает 500 нм. При этом в структуре сплава появляется заметная доля фрагментов наноструктурного масштаба (размеры от 50 до 100 нм). Средний размер зёрен/субзёрен составляет 250 нм (TiNi-Fe – СМК-2, $d_{\text{ср}} = 0,25$ мкм).

Модифицирование КЗ ЭП образцов TiNi ($d_{\text{ср}} = 100$ мкм) пучками ионов кремния в условиях ионной имплантации приводит к уменьшению среднего размера зерен образца до 100 нм в поверхностном слое. В условиях обработки поверхности в объемной плазме (ПИИМ) при различных режимах получены серии образцов TiNi с покрытием из кремния толщиной до 300 нм (рис. 1, а) и без сплошного покрытия (рис. 1, б).

Обработка поверхности КЗ образца TiNi с использованием физических и физико-химических методов приводит к изменению элементного состава поверхности. Согласно данным Оже-спектроскопии для исходных образцов TiNi со свежее обрабо танной поверхностью среднее содержание кислорода в поверхностном слое глубиной 8–10 нм уменьшается от 50 до 10 ат. %. Для ЭП образца TiNi поверхностная оксидная пленка толщиной ~20 нм представляет собой оксид титана, который близок по структуре к рутилу (TiO_2). Вследствие химического травления и ЭП происходит увеличение соотношения концентраций Ti:Ni в направлении от поверхности на глубину 80–100 нм. В поверхностном слое образца TiNi , модифицированного кремнием, происходит формирование кремнийсодержащего слоя, в котором максимальная концентрация Si достигает 30 ат. % на глубине ~30–35 нм. При этом происходит существенное уменьшение содержания Ni во внешнем слое глубиной до 20 нм. Для образца TiNi с кремниевым покрытием между покрытием и основным объёмом материала имеется переходный слой толщиной около 50 нм, в котором уменьшается концентрация кремния и возрастают концентрации никеля и титана.

Анализ ТГ-зависимостей, полученных в условиях линейного нагревания образцов в воздухе, показал, что интенсивное окисление образцов происходит в относительно узком температурном интервале $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$, стадийность прироста массы не зафиксирована (рис. 2, табл. 1).

Уменьшение размеров структурных фрагментов сплава при переходе от КЗ к СМК структуре приводит к понижению температуры начала окисления $t_{\text{но}}$ и температуры достижения максимальной скорости t_{max} , что свидетель-

ствует о понижении термической устойчивости к окислению мелкозернистых образцов. Возрастание скорости окисления сплава может быть связано со снижением диффузионных ограничений процесса как за счет влияния объемной структуры сплава, так и за счет структуры оксидного слоя.

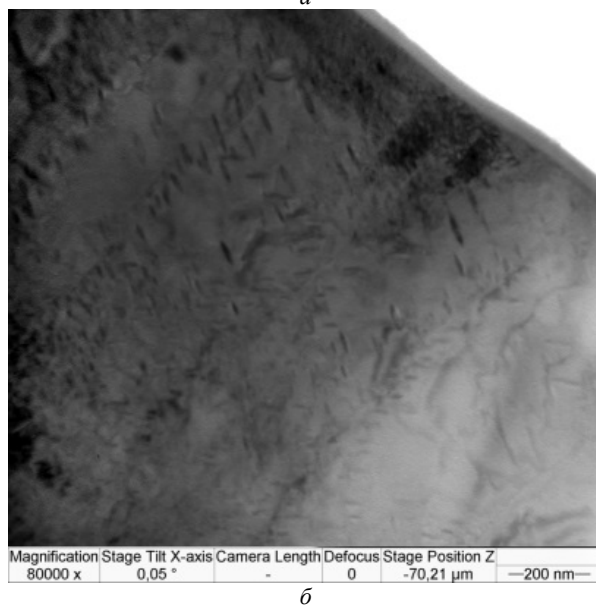
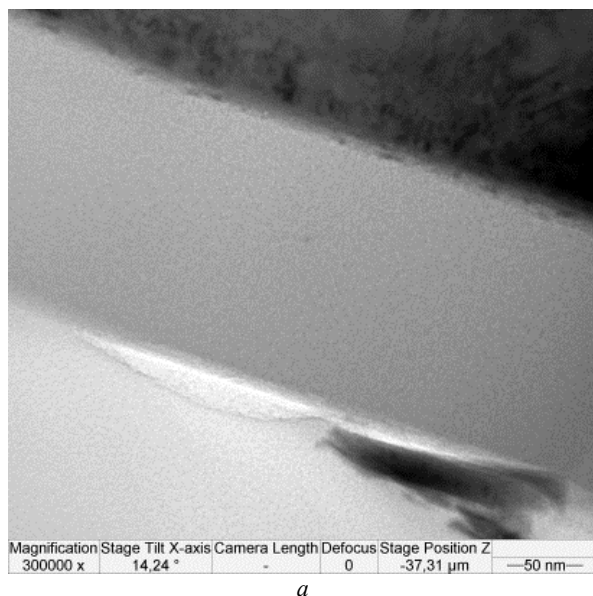


Рис. 1. Микрофотография поперечных сечений поверхностных слоев TiNi после ПИИМ: *a* – TiNi с Si-покрытием;
б – TiNi с поверхностным кремнийсодержащим слоем

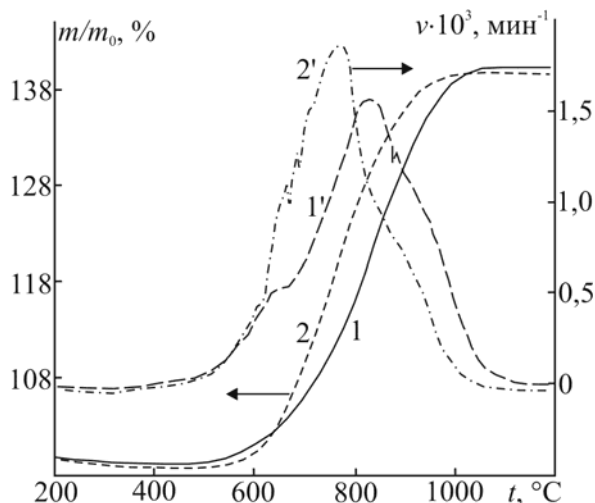


Рис. 2. ТГ- (1, 2) и ДТГ-кривые (1', 2') при линейном нагревании порошкообразных образцов TiNi (1, 1') с КЗ ($d_{\text{ср}} = 30$ мкм) и TiNi-Fe (2, 2') с СМК-1 ($d_{\text{ср}} = 0,6$ мкм) структурой в воздухе ($m_0 = 5$ мг, $\nu_t = 10$ К/мин, $\nu_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Т а б л и ц а 1

Параметры процесса окисления порошкообразных образцов TiNi-Fe с различной объемной структурой при линейном нагревании в воздухе ($m_0 = 5$ мг, $\nu_t = 10$ К/мин, $\nu_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Образец	Структура	$t_{\text{но}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{\text{макс}}, \text{мин}^{-1}$	$m_{\text{макс}}/m_0, \%$
TiNiFe	КЗ	635	830	0,016	140
	СМК-2	610	765	0,018	139

Определение кинетических параметров процесса окисления образцов TiNi-Fe с КЗ и СМК структурой проводили в условиях изотермического нагревания в интервале температур 500–650°C (рис. 3, табл. 2). Анализ полученных кинетических зависимостей показал, что в интервале температур 500–550°C с уменьшением размеров зеренной структуры наблюдается увеличение скорости прироста массы: при нагревании в течение 60 мин при температуре 500°C прирост массы образцов TiNi-Fe с КЗ структурой составил 4%, а со структурой СМК-1 и СМК-2 – 4,8%.

Необходимо отметить, что в исследованном температурном интервале для образцов с КЗ и СМК-1 структурой максимальное увеличение скорости прироста массы достигается в начальный период времени (~10 мин) (рис. 3). При увеличении продолжительности изотермической выдержки до 60 мин прирост массы замедляется. Для образца с СМК-2 структурой максимальная скорость прироста массы наблюдается при нагревании в течение ~15 мин, при дальнейшей выдержке до 60 мин процесс замедляется незначительно и предел прироста массы не достигается. При температурах выше 600°C наблюдается противоположная зависимость: при 650°C при-

рост массы КЗ образца составил 17,5%, СМК-1 – 16,7%, СМК-2 – 13,8% при одинаковой продолжительности нагревания (табл. 2).

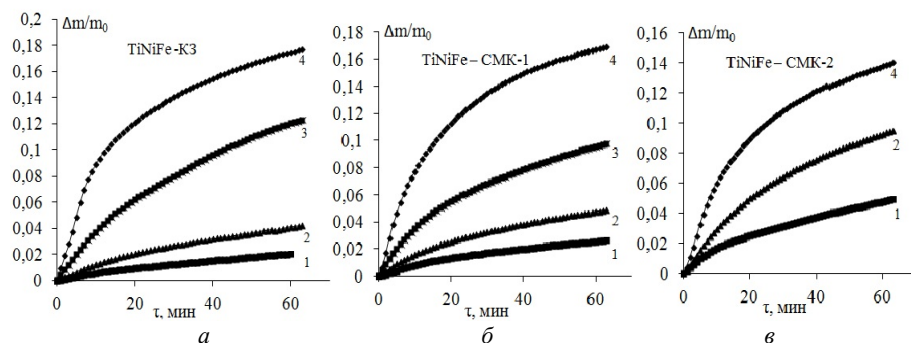


Рис. 3. Зависимости прироста массы порошкообразных образцов TiNi-Fe (а – КЗ; б – СМК-14; в – СМК-2) от времени при температурах: 1 – 500; 2 – 550; 3 – 600; 4 – 650°C ($m_0 = 10$ мг, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Таблица 2

Прирост массы порошкообразных образцов TiNi и TiNi-Fe с различной структурой при окислении в изотермических условиях (1 ч)

Образец	Температура, °C			
	500	550	600	650
	$\Delta m/m_0, \%$			
TiNi КЗ	2,5	4,5	11,5	12,3
TiNi-Fe КЗ	2,0	4,0	12,0	17,5
TiNi-Fe СМК-1	2,6	4,8	9,6	16,7
TiNi-Fe СМК-2	2,6	4,8	9,3	13,8

Для расчета эффективной энергии активации E_a процесса окисления строили зависимости $\ln k_n = f(1/T)$, используя экспериментальные изотермические данные. В соответствии с линеаризацией кинетических данных в координатах $(\Delta m/m_0)^2 = f(\tau)$ процесс окисления образцов TiNi-Fe независимо от размера структурных единиц в температурном интервале 500–650°C протекает в соответствии с параболическим законом окисления (диффузионный контроль процесса). Значения эффективной константы скорости k_n определяли путем аппроксимации экспериментальных данных с использованием уравнения $(\Delta m/m_0)^2 = k_n \tau$. Кинетические параметры процесса окисления образцов сплава приведены в табл. 3.

Из анализа полученных кинетических данных следует, что уменьшение среднего размера элементов зеренной структуры сплава способствует понижению скорости окисления при $t \geq 600^\circ\text{C}$, при этом эффективная энергия активации E_a процесса возрастает (табл. 3). Анализ результатов электронно-микроскопических исследований позволил установить причину снижения скорости окисления пластически деформированного образца сплава с СМК-2 структурой: уменьшение скорости прироста массы сплава

при $t > 600^{\circ}\text{C}$ связано с формированием морфологически однородного мелкокристаллического поверхностного оксидного слоя (рис. 4, б, в), тогда как на поверхности КЗ образца (рис. 4, а) наблюдается формирование неоднородного крупнокристаллического оксидного слоя.

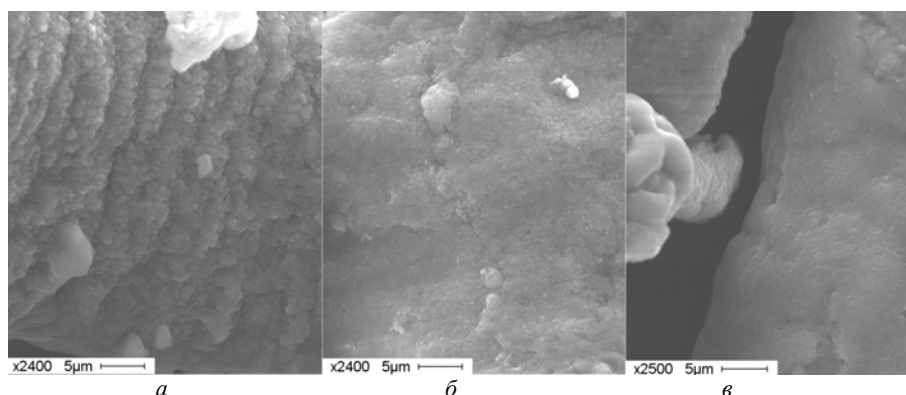


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов TiNi–Fe с различной объемной структурой после прокаливания в атмосфере воздуха (1 ч) при температуре 650°C : а – КЗ; б – CMK-1; в – CMK-2

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры процесса окисления порошкообразных образцов TiNi и TiNi–Fe в изотермических условиях ($m_0 = 10$ мг, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Образец	Средний размер зерен, мкм	$t, ^\circ\text{C}$				$E_a \pm 5,$ кДж/моль
		500	550	600	650	
		$k_n \cdot 10^3, \text{мин}^{-1/2}$				
TiNi КЗ	100	0,01	0,04	0,1	0,3	130
TiNi–Fe КЗ	30	0,009	0,03	0,3	0,5	195
TiNi–Fe CMK-1	0,6	0,01	0,04	0,2	0,7	167
TiNi–Fe CMK-2	0.25	–	0.04	0.2	0.5	192

Образование плотного оксидного слоя приводит к увеличению диффузионных ограничений процесса окисления. В соответствии с данными рентгеноспектрального микроанализа и РФА при повышении температуры прокаливания в поверхностном оксидном слое исследуемых сплавов возрастает доля диоксида титана.

Влияние объемной структуры и способа обработки поверхности сплавов TiNi и TiNi–Fe на термическую устойчивость к окислению исследовали при изотермической выдержке образцов в интервале $300\text{--}700^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха. Исследование морфологии и состава поверхностных слоев прокаленных образцов показало, что обработанный пучками ионов кремния образец TiNi (TiNi–ИИ) при прокаливании в интервале температур $t < 500^{\circ}\text{C}$ более устойчив к окислению, чем электрополированный образец сплава (TiNi–ЭП) (рис. 5). Окисленная поверхность образца TiNi–ИИ морфологически

более однородна, окисленный слой имеет меньшую толщину, его локальное отслаивание при нагревании не наблюдается. Окисление электрополированного образца сопровождается формированием многочисленных участков локального отслаивания поверхностного окисленного слоя, вследствие чего его защитная функция по отношению к окислению сплава снижается.

Прокаливание при 400°C крупнозернистых и пластически деформированных образцов сплава TiNi-Fe с механически обработанной поверхностью (механическая шлифовка) сопровождается изменением морфологии поверхностного слоя сплава, увеличением степени его окисленности и существенным перераспределением элементов в поверхностном слое по сравнению с TiNi-ИИ и TiNi-ЭП (рис. 5, табл. 4).

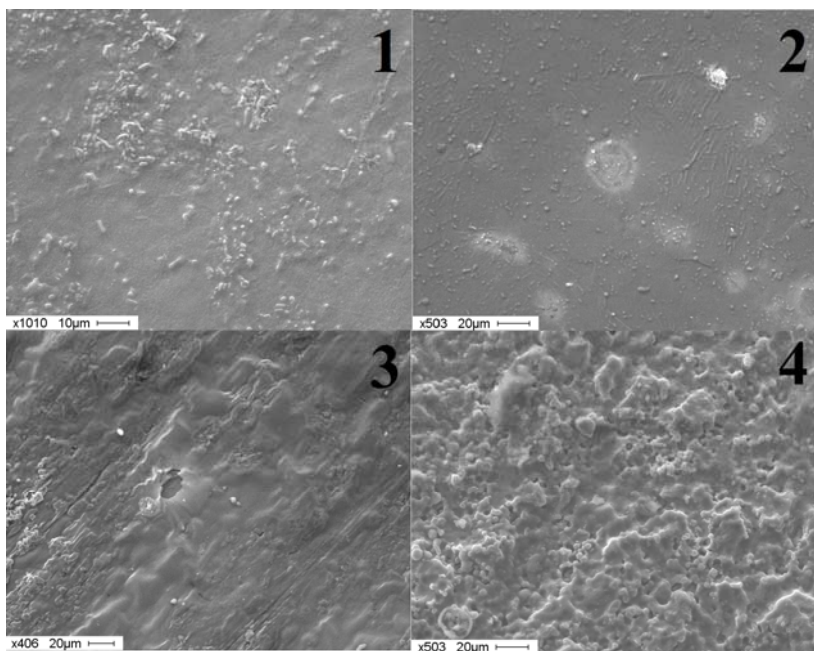


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образцов: 1 – TiNi-ЭП; 2 – TiNi-ИИ; 3 – TiNi-Fe КЗ; 4 – TiNi-Fe СМК после прокаливания в воздухе при 400°C (1 ч)

Таблица 4

Результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхностного слоя сплавов после прокаливания в воздухе при 400°C (1 ч)

Элемент	Образец			
	TiNi-ЭП	TiNi-ИИ	TiNi-Fe КЗ	TiNi-Fe СМК
Содержание, ат. %				
Ti	22,31	23,38	26,52	30,97
Ni	28,66	30,51	21,22	14,44
Fe	–	–	01,66	01,55
O	31,59	28,76	36,44	40,54
Si	–	00,53	–	–
N	17,44	16,82	14,17	12,80

Окисленный слой на поверхности сплава с КЗ структурой отслаивается от основного материала, подвергается растрескиванию и теряет сплошность (рис. 5, 3). На поверхности происходит относительное увеличение доли оксида и нитрида титана (табл. 4). Пластически деформированный сплав окисляется в аналогичных условиях более интенсивно (рис. 5, 4): поверхностный окисленный слой пористый, доля никеля в нем существенно понижается за счет диффузионного перераспределения элементов при прокаливании и образования на поверхности слоя оксида и нитрида титана.

Повышение температуры прокаливания TiNi до 700°C приводит к существенному повышению толщины окисленного слоя и изменению его состава (рис. 6), при этом способ модифицирования поверхности практически не влияет на термическую устойчивость образцов к окислению. Поверхностный окисленный слой толщиной до ~0,5 мкм представляет собой мелкокристаллический TiO₂ с примесью нитрида титана, никель в этом слое практически отсутствует (табл. 5).

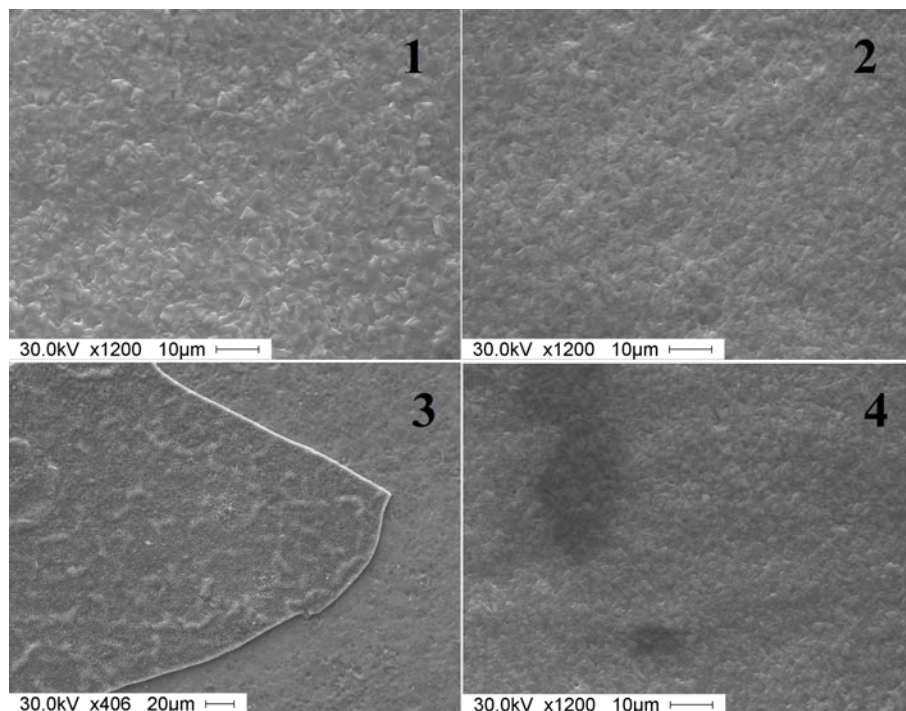


Рис. 6. Микрофотографии поверхности образцов: 1 – TiNi–ЭП; 2 – TiNi–ИИ; 3 – TiNi–ПНИИМ (Si-покрытие); 4 – TiNi–ПНИИМ (без Si-покрытия) после прокаливания в воздухе при 700°C (1 ч)

Формирование на поверхности сплава сплошного кремниевого покрытия значительной толщины (>300 нм) отрицательно сказывается на термической устойчивости материала к окислению (рис. 6, 3): при прокаливании

покрытие отслаивается от основного материала за счет различия коэффициентов термического расширения Si и TiNi, а также за счет деструкции поверхностного слоя вследствие окисления. В сплаве под кремниевым покрытием содержание титана существенно меньше, чем исходное стехиометрическое соотношение Ti:Ni за счет диффузии титана к поверхности раздела оксид/воздух. Под отслоившимся кремниевым покрытием поверхность сплава покрыта кавернами.

Таблица 5

Результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхностного слоя сплавов после прокаливания в воздухе при 700°C (1 ч)

Элемент	Образец			
	TiNi-ЭП	TiNi-ИИ	TiNi-ПИИМ (Si-покрытие)	TiNi-ПИИМ (без Si-покрытия)
Содержание, ат. %				
N	18,62	19,46	27,01	18,32
O	54,37	55,80	32,55	57,12
Ti	25,67	23,79	13,01	23,68
Ni	01,31	00,95	24,35	00,62
Si	—	—	03,08	00,26

Таким образом, модифицирование поверхности TiNi кремнием с использованием методов ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной обработки способствует повышению термической устойчивости сплава к окислению в области температур $t < 500^\circ\text{C}$, предотвращает деструкцию поверхностного слоя за счет снижения скорости диффузионного перераспределения Ti:Ni в приповерхностных слоях сплава. Преимущество использования защитных покрытий на основе Si заключается в образовании нелетучего оксида и ковалентном характере связей Si в структуре поверхностного слоя сплава, что значительно замедляет диффузионные процессы в поверхностных слоях, снижает скорость окисления и толщину окисленных слоев.

Выводы

1. Создание субмикроструктурной структуры в сплаве на основе никелида титана TiNi-Fe ($d_{\text{ср}} = 0,25$ мкм) в условиях интенсивной пластической деформации приводит к повышению устойчивости сплава к окислению при $t \geq 600^\circ\text{C}$ по сравнению со сплавом с крупнозернистой структурой, что проявляется в уменьшении значений прироста массы образцов за счет окисления и увеличении энергии активации процесса. Замедление процесса окисления мелкозернистого сплава обусловлено формированием более плотного мелкокристаллического поверхностного оксидного слоя, усиливающего диффузионные ограничения процесса. Окисленный поверхностный слой преимущественно состоит из TiO_2 за счет увеличения скорости диффузии катионов титана к поверхности раздела оксид/воздух.

2. 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 $t < 500^\circ\text{C}$. Создание сплошных кремниевых покрытий толщиной до 300 нм снижает устойчивость поверхностных слоев сплава к окислению при высоких температурах за счет отслаивания и растрескивания Si-покрытия и образования неоднородных по морфологии и составу поверхностных слоев.

Литература

1. Мейснер Л.Л. Механические и физико-химические свойства сплавов на основе никелида титана с тонкими поверхностными слоями, модифицированными потоками заряженных частиц // Физическая мезомеханика. Спец. выпуск. 2004. № 7. Ч. 2. С. 169–172.
2. Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory Ti-Ni-TiFe alloys // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2009. Vol. 73. P. 1027–1029.
3. Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., Lotkov A.I., Pushin V.G., Bakach G.P., Gunderov D.V., Dyupin A.P., Kuranova N.N. On the Nature of Anomalously High Plasticity of High-Strength Titanium Nickelide Alloys with Shape-Memory Effects: II. Mechanisms of Plastic Deformation upon Isothermal Loading // Phys. Met. & Metallography. 2009. Vol. 107. P. 298–311.
4. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 80 с.
5. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
6. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 398 с.
7. Xu C.H., Ma X.Q., Shi S.Q., Woo C.H. Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750°C // Materials Science and Engineering. 2004. A 371. P. 45–50.
8. Chu C.L., Wu S.K., Yen Y.C. Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment // Materials Science and Engineering. 1996. A Vol. 216 (1–2). P. 193–200.
9. Smialek J.L., Garg A., Rogers R.B., Ronald D. Oxide Scales Formed on NiTi and NiPtTi Shape Memory Alloys. NASA/TM. 2011. P. 217096.
10. Беляев С.П., Гильмутдинов О.М., Канунникова О.М. Исследование процессов окисления и сегрегации на поверхности никелида титана // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25, вып. 3. С. 89–94.
11. Chan C.-M., Trigwell S., Duerig T. Oxidation of an NiTi Alloy // Surface and interface analysis. 1990. Vol. 5. P. 349–354.
12. Hassel A.W. Surface treatment of NiTi for medical applications // Min Invas Ther and Allied Technol. 2004. Vol. 13, is. 4. P. 240–247.
13. Zhu L., Fino J.M., Pelton A.R. Oxidation of nitinol // Proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies. 2003. P. 357–366.
14. Ko J.H., Lee D.B. High Temperature Oxidation Behavior of TiNi Alloys // Materials Science Forum. 2005. Vol. 475–479. P. 853–856.
15. Vichev R.G., Yong Liu, J. Van Humbeeck, Blanpain B., Celis J.P. Thermally grown oxide films on NiTi shape memory alloys // Proc. ECASIA 97. 7th European Conference on

- Applications of Surface and Interface Analysis. 16–20 June 1997. Congress Centre, Göteborg, Sweden / ed I. Oleffjord, L. Nyborg, D. Briggs. 1997. P. 679–682.
16. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Humbeeck J Van. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy // *Biomaterials*. 2002. Vol. 23. P. 4863–4871.
17. Борисов Д.П., Детистов К.Н., Коротаев А.Д., Кузнецов В.М., Мошков В.Ю., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Вакуумно-плазменный технологический комплекс «СПРУТ» для создания новых нанокompозитных материалов и упрочняющих поверхностных структур изделий // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76, № 12. С. 32–36.
18. Абрамова П.В., Коршунов А.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Мейснер С.Н., Батурын А.А., Копылов В.И., Семин В.О. Влияние структуры никелида титана на особенности процесса окисления при нагревании и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах // *Известия Томского политехнического университета*. 2013. Т. 323, № 3. С. 88–95.
19. Коршунов А.В., Лотков А.И., Кашин О.А., Абрамова П.В., Борисов Д.П. Влияние модифицирования поверхностных слоев никелида титана кремнием в условиях плазменно-иммерсионной обработки на его коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2015. Т. 326, № 9. С. 114–123.

Авторский коллектив:

Абрамова Полина Владимировна, канд. хим. наук, ассистент кафедры общей химии и химической технологии института физики высоких технологий Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: bozhkopv@tpu.ru

Коршунов Андрей Владимирович, д-р хим. наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии института физики высоких технологий Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: korschunov@tpu.ru

Лотков Александр Иванович, д-р физ.-мат. наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы Института физики прочности материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Кашин Олег Александрович, д-р техн. наук, главный научный сотрудник лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы Института физики прочности материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: okashin@ispms.tsc.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 7–21. DOI: 10.17223/24135542/6/1

P.V. Abramova¹, A.V. Korshunov¹, A.I. Lotkov², O.A. Kashin²

¹ *Institute of High Technology Physics, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

² *Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia)*

**Influence of nitinol bulk structure and its surface layer composition
on the regularities of oxidation during heating in air**

The use of alloys based on nitinol TiNi in mechanical engineering, medicine, and elsewhere is caused by characteristics of the alloys such as shape memory, fatigue life, high corrosion resistance, and biochemical stability. Nanostructuring TiNi using severe plastic deformation increases the ultimate strength and yield strength while preserving the ductility of the material. But the influence of the fine-grained structure of plastically deformed TiNi on the parameters of oxidation has not been studied. The influence of protective heat-resistant coatings on the resistance of the alloy surface to oxidation is not systematically investigated. In this regard, the aim of the work is to

study the influence of submicrocrystalline structure and the presence of protective silicon-containing surface layer on features of TiNi oxidation when heated in air.

Nitinol $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ and an alloy $Ti_{50.0}Ni_{47.3}Fe_{2.7}$ were used to obtain the submicrocrystalline by means of equal-channel angular pressing. Two samples of the alloy with submicrocrystalline structure with average grain size $d_{ave}=0.6$ and $0.25\ \mu m$ were obtained. Formation of protective surface layers on TiNi was performed by surface modification with silicon using ion-beam and plasma immersion processing. TiNi samples with Si-coating up to 300 nm thick and without the continuous coating were produced. The oxidation process of the samples at heating in air was studied by differential thermal analysis. The composition and structure of starting materials and oxidation products were investigated using a complex of physical and physico-chemical methods.

It was shown that the submicrocrystalline structure of TiNi-Fe ($d_{ave}=0.25\ \mu m$) improved the stability of the alloy to oxidation at $t \geq 600^\circ C$ as compared to the coarse-grained alloy structure, which was revealed by the lessening of the increase in values of the samples due to oxidation and increase in activation energy of the process. Slowing of the process of fine-grained alloy oxidation was explained by formation of a dense crystalline surface oxide layer that enhanced the diffusion limitations of the process.

A thin silicon-containing layer on the TiNi surface with maximum concentration of Si 50 at.% in the surface layer at 5–40 nm depth significantly improved the heat resistance of the alloy in the temperature region $t < 500^\circ C$. Formation of silicon coatings up to 300 nm thick reduced the resistance of the alloy surface layers to oxidation at high temperatures due to exfoliation and cracking of the Si-coating and formation of heterogeneous morphology and composition of the surface layers.

Key words: nitinol; coarse-grained and submicrocrystalline structure; modifying the silicon; oxidation.

References

1. Mejsner L.L. Mekhanicheskie i fiziko-khimicheskie svoystva splavov na osnove nikelida titana s tonkimi poverkhnostnymi sloyami, modifitsirovannymi potokami zaryazhennykh chastits. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2004;7(2):169–172. In Russian
2. Pushin V.G., Kourou N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory Ti-Ni-TiFe alloys. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2009;73:1027–1029.
3. Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., Lotkov A.I., Pushin V.G., Bakach G.P., Gunderov D.V., Dyupin A.P., Kuranova N.N. On the Nature of Anomalous High Plasticity of High-Strength Titanium Nickelide Alloys with Shape-Memory Effects: II. Mechanisms of Plastic Deformation upon Isothermal Loading. *Phys. Met. & Metallography*. 2009;107:298–311.
4. Tikhonov A.S., Gerasimov A.P., Prokhorova I.I. *Primenenie effekta pamyati formy v sovremennom mashinostroenii*. M.: Mashinostroenie. 1981; 80 P. In Russian
5. Ootsuka K., Simidzu K., Sudzuki Yu. i dr. *Splavy s efektom pamyati formy*. M.: Metallurgiya. 1990; 224 P. In Russian
6. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Obemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy*. M.: IKTS Akademkniga. 2007;398 P. In Russian
7. Xu C.H., Ma X.Q., Shi S.Q., Woo C.H. Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750 °C. *Materials Science and Engineering A*. 2004;371:45–50.
8. Chu C.L., Wu S.K., Yen Y.C. Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment. *Materials Science and Engineering A*. 1996;216(1–2):193–200.

9. Smialek James L., Garg Anita, Rogers Richard B., Ronald D. *Oxide Scales Formed on NiTi and NiPtTi Shape Memory Alloys*. NASA/TM. 2011;217096 p.
10. Belyaev S.P., Gil'mutdinov O.M., Kanunnikova O.M. Issledovanie protsessov okisleniya i segregatsii na poverkhnosti nikelida titana. *Pisma v ZHTF*. 1999;25(3):89–94. In Russian
11. Chan C.-M., Trigwell S., Duerig T. Oxidation of an NiTi Alloy. *Surface and interface analysis*. 1990;5:349–354.
12. Hassel A.W. Surface treatment of NiTi for medical applications. *Min Invas Ther and Allied Technol*. 2004;13(4):240–247.
13. Zhu L., Fino J.M., Pelton A.R. Oxidation of nitinol. *Proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies*. 2003; 357–366.
14. Ko J.H., Lee D.B. High Temperature Oxidation Behavior of TiNi Alloys. *Materials Science Forum*. 2005;475–479:853–856.
15. Vichev R.G., Liu Yong, Humbeeck J.Van, Blanpain B., Celis J.P. Thermally grown oxide films on NiTi shape memory alloys. *Proc. ECASIA 97, 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. 16-20 June 1997. Congress Centre, Göteborg, Sweden, ed I. Olefjord, L. Nyborg, D. Briggs*. 1997;679–682.
16. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Humbeeck J. Van. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*. 2002;23:4863–4871.
17. Borisov D.P., Detistov K.N., Korotaev A.D., Kuznetsov V.M., Moshkov V.YU., Pinzhin YU.P., Tyumentsev A.N. Vakuumno-plazmennyy tekhnologicheskij kompleks «SPRUT» dlya sozdaniya novykh nanokompozitnykh materialov i uprochnyayushchikh poverkhnostnykh struktur izdelij. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2010;76(12):32–36. In Russian
18. Abramova P.V., Korshunov A.V., Lotkov A.I., Mejsner L.L., Mejsner S.N., Baturin A.A., Kopylov V.I., Semin V.O. Vliyanie struktury nikelida titana na osobennosti protsessa okisleniya pri nagrevanii i na korrozionnuyu stojkost' v khloridsoderzhashchikh rastvorakh. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2013;323(3):88–95. In Russian
19. Korshunov A.V., Lotkov A.I., Kashin O.A., Abramova P.V., Borisov D.P. Vliyanie modifitsirovaniya poverkhnostnykh sloev nikelida titana kremniem v usloviyakh plazmenno-immersionnoj obrabotki na ego korrozionnuyu stojkost' v khloridsoderzhashchikh sredakh. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2015;326(9):114–123. In Russian

Information about authors:

Abramova Polina V., Candidate of Chemical Science, Assistant, Department of General Chemistry and Chemical Technology, Institute of High Technology Physics, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: bozhkopv@tpu.ru

Korshunov Andrej V., Doctor of Chemical Science, Professor, Department of General Chemistry and Chemical Technology, Institute of High Technology Physics, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: korshunov@tpu.ru

Lotkov Aleksandr I., Doctor of physical-mathematical science, Professor, Deputy director for research, Head of laboratory of material science of alloys with memory shape, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). lotkov@ispms.tsc.ru

Kashin Oleg A., Doctor of technical science, Chief researcher of laboratory of material science of alloys with memory shape, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). okashin@ispms.tsc.ru