

УДК 620.193.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРНОГО НИТИНОЛА

Е.О. Насакина, М.А. Севостьянов, А.С. Баикин, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный  
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
119991, Москва, Ленинский проспект, 49  
nasakina@mail.ru, stakp@mail.ru*

**Аннотация:** В ходе работы была исследована структура и коррозионная стойкость в буферных растворах различной кислотности наноструктурного нитинола после различной обработки. Концентрация металлов в растворе определялась на АЭС с ИП. Наибольшая концентрация металлов наблюдается в самой кислой среде, чуть меньшая в физрастворе. Установлено, что термическая обработка уменьшает коррозионную стойкость материала, а механическая увеличивает в 2–3 раза по сравнению с исходным.  
**Ключевые слова:** нитинол, наноструктура, коррозионная стойкость, буферные растворы.

Во все времена медицина играет важную роль в жизни человека, а способы лечения и спасения человеческой жизни постоянно совершенствуются с использованием различных достижений науки и техники, все больше в человеческий организм внедряются инородные материалы. В частности в настоящее время широкое и прочное признание в качестве материала для производства имплантатов получил нитинол, или никелид титана, за счет присущих ему уникальных механических свойств, очень схожих со свойствами живых тканей (сверхэластичность, эффект памяти формы, закон запаздывания). Однако наличие в его составе токсичного никеля, способного при разрушении материала попадать в живой организм и оказывать вредоносное воздействие, наделяет его существенным недостатком. Увеличение его коррозионной стойкости, а также придание материалу желаемых контролируемых свойств, предположительно возможно за счет создания этого поликристаллического материала с наноразмерными зёрнами.

В данной работе материалом для исследований служили проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного нитинола состава 55,91 вес. % Ni – 44,03 вес. % Ti. Состав и структура образцов были исследованы на рентгеновском дифрактометре "Ultima IV", оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и просвечивающем электронном микроскопе TECNAI 12.

Для коррозионных испытаний использовались образцы трех видов: исходного наноструктурированного нитинола (образец 1), его же после термической (отжиг при 450°C; образец 2) и механической (поверхностной; образец 3) обработки. Модельные растворы, в которые

помещались образцы, подбирались так, чтобы их кислотность совпадала бы с кислотностью физиологических жидкостей. Т.к. в человеческом организме  $pH$  меняется почти от 1 до 9 (например, 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике и т.д.), то и испытания решено было проводить при нескольких значениях  $pH$ . Были подобраны соответствующие стандартные буферные растворы с  $pH$  1,68, 3,56, 4,01 и 9,18, а для получения нейтральной среды плазмы крови и тканей ( $pH$  7) использовался «природный» 0,9 масс % раствор хлорида натрия (или физраствор). Все используемые реактивы были марки ОСЧ. Замеры концентрации элементов в исследуемых растворах производились через 10, 25 дней, 1,5, 2 и 2,5 месяца от начала эксперимента (т.е. внесения образцов в буферные растворы). Анализ проб проводился на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с ИП «HORIBA Jobin Yvon».

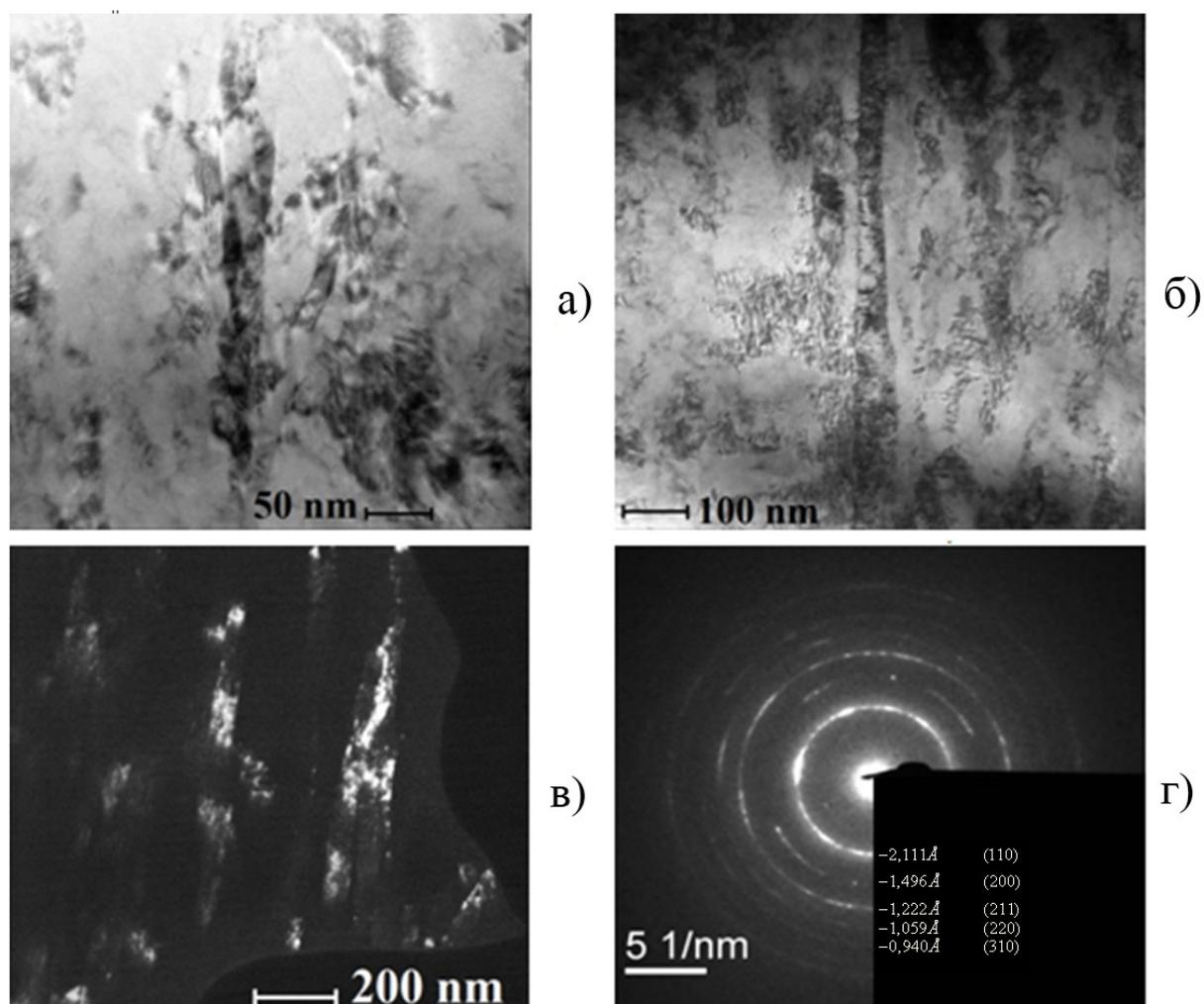


Рис. 1. Светлопольные (а,б) и темнопольные (в) изображения ПЭМ деформированных

зерен и скоплений дислокаций, (г) микродифракционная картина

На светлопольных и темнопольных изображениях ПЭМ (рис. 1) можно видеть, что зерна нитинола напоминают нановолокна, имея размер поперечного сечения в пределах 30–70 нм, а продольного – микрометры. При этом зерна вытянуты вдоль оси проволоки. На светлопольном изображении четко выражены скопления дислокаций. Можно предположить, что размеры и взаимное расположение зерен, как и дислокационные скопления, явились результатом деформации в процессе получения образцов (ротационной ковкой и волочением). Согласно микродифракционной картине фазовый состав образца представлен  $B2$ -фазой и интерметаллидами  $Ti_2Ni$ . Рентгеноструктурный анализ подтверждает эти выводы. Из рентгенограмм видно, что сплав состоит из  $B2$ -фазы и  $Ti_2Ni$  и не меняется после различных термических обработок и ионного травления поверхности образца. Узкие пики, отвечающие основной фазе материала, на всех рентгенограммах указывают на мелкозернистую кристаллическую (нанокристаллическую) структуру.

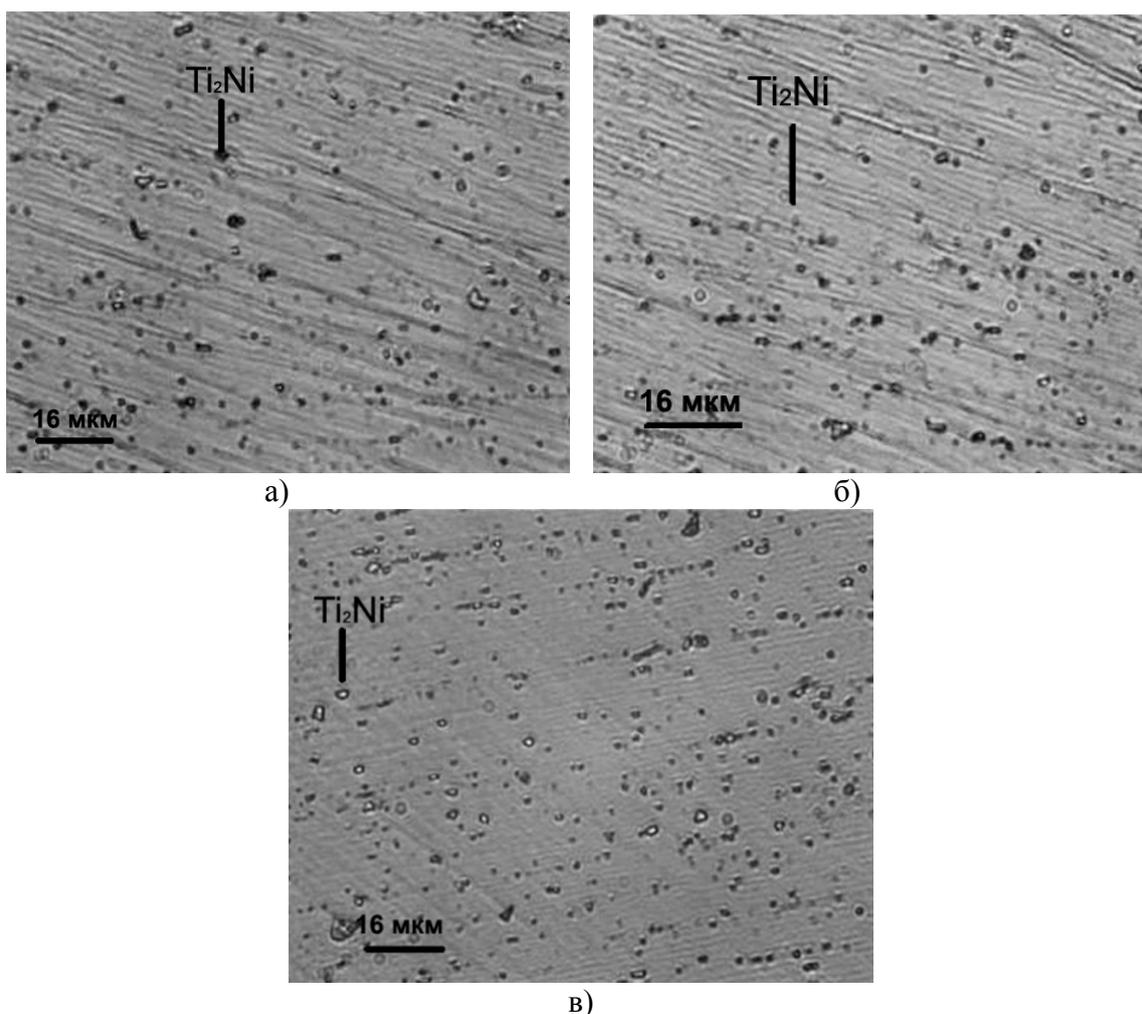


Рис. 2. Микроструктура поверхности образцов нитинола: (а) в исходном состоянии; (б)

после отжига 450 °С, (в) после отжига 500 °С

Из данных микроструктур (рис. 2) тоже был сделан вывод, что основа исследуемого сплава представлена *B2*-фазой, а также в материале присутствуют интерметаллиды  $Ti_2Ni$ , которые образуются еще при кристаллизации сплава и обладают значительно большей твердостью, чем сама матрица. При этом было отмечено, что размеры интерметаллидов  $Ti_2Ni$  с увеличением температуры отжига не изменяются и *B2*-фаза составляет основу материала при всех использованных температурах отжига.

Таким образом было доказано, что исследованный сплав обладает наноструктурой и составом, отвечающим за необходимые механические свойства. Далее была проверена его коррозионная стойкость.

Результаты коррозионных исследований всех образцов в растворе с  $pH = 9,18$  показали, что выхода металлов в раствор не наблюдалось за все время исследования. Поэтому далее мы будем рассматривать поведение образцов только в растворах с кислотностью 1,68–7,39.

На рис. 3 наглядно показано, что коррозия нитинола в растворе с кислотностью 1,68 наблюдается, но незначительно. Концентрация ионов металлов со временем увеличивается, однако относительное ее увеличение понижается (стравливание металлов с поверхности уменьшается); выход ионов никеля больше, чем титана, однако ионы титана все же присутствуют. Эта закономерность наблюдается во всех четырех исследуемых растворах в случае всех трех образцов.

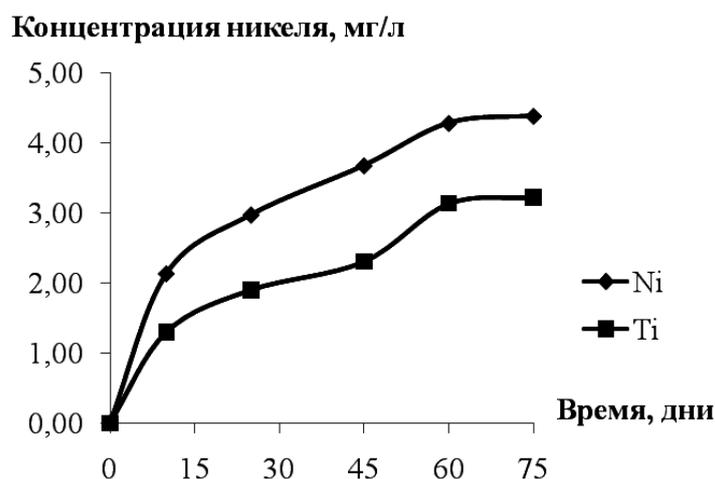


Рис. 3. Зависимость концентрации никеля и титана в растворе с кислотностью 1,68 от времени отбора проб для образца исходного нитинола

При сравнении влияния вида обработки на коррозионную стойкость образцов (см. рис. 4) весьма заметно, что наиболее коррозии подвержены образцы после отжига, а вот механическая обработка сильно увеличивает

коррозионную стойкость исходного нитинола (как и ожидалось). Нежелательное влияние термической обработки на коррозионную стойкость может быть объяснено некоторым разрыхлением внешнего наклепанного (упрочняющего) слоя на поверхности исходного нитинола, образующегося во время его получения (протяжки и волочения под давлением). Закономерность сохраняется во всех средах.

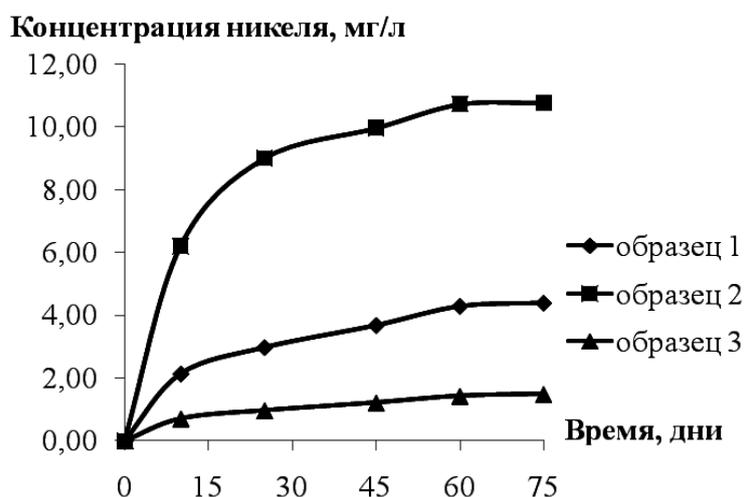


Рис. 4. Зависимость концентрации никеля в растворе с кислотностью 1,68 от времени отбора проб для образцов 1, 2 и 3

Коррозия одного и того же вида образца заметно возрастает в ряду уменьшения  $pH$  раствора за исключением нейтрального физраствора. Это соответствует ожиданиям. С одной стороны, выход ионов металлов увеличивается с увеличением кислотности, что в теории соответствует увеличению концентрации «кислоты», т.е. агрессивности среды. С другой стороны, высокий выход металлов (больше, чем у растворов с  $pH$  4,01 и 3,56) показывает физраствор – концентрированный источник ионов хлора, которые, как известно, относятся к ионам–активаторам коррозии, оказывающим депассивирующее, питтингообразующее действие.

Во всех средах выход ионов никеля много меньше значений, приводимых по нитинолу микроструктурному [1]. В литературных данных при рассмотрении коррозии нитинола упоминания о выходе ионов титана найдено не было. В то же время титан считается удовлетворительно стойким в окислительных средах, содержащих ионы хлора. Так значения потенциала питтинго-образования в 0,1-н  $NaCl$  при  $25^{\circ}C$ , составляют:  $Ni (+0,28B)$ ,  $Ti(+12,0B)$ . Поэтому неожиданным оказалось присутствие в растворе ионов титана в таком большом количестве. Здесь можно высказать предположение, что это связано с наноструктурой нитинола: поврежденные наноразмерные зерна на поверхности при «вымывании» из

них никеля, разрушаясь, выпускают в раствор и большие количества титана. И хотя титан не считается «вредным» для человеческого организма, можно все же отметить, что наличие наноструктуры оказывает двоякое влияние на коррозионную стойкость нитинола.

Таким образом в ходе работы были сделаны выводы, что исследуемый сплав никелида титана является наноструктурным, состоит в основном из *B2*-фазы и содержит включения интерметаллидов состава  $Ti_2Ni$ , подвергается незначительной коррозии в агрессивных средах, имитирующих физиологические жидкости, но она все же есть, а значит токсичный никель может попасть в живой организм. Кроме того наноразмеры зерен могут быть причиной выделения титана в растворы в количестве, соотносимом с концентрацией никеля.

### **Библиографический список:**

1. **Stoeckel, D.** Self-expanding nitinol stents: material and design considerations / D. Stoeckel, A. Pelton, T. Duerig // *European Journal of Radiology*. – 2004. – V. 14. – № 2. – P. 292-301.