

**ANALYSIS OF THE CORROSION BEHAVIOUR OF Ti_{49.1}Ni_{50.9} ALLOY
AFTER ELECTROCHEMICAL TESTS***Anna Aleksandrovna Churakova^{1a}, Elmira Ildarovna Iskhakova^{1,2}*

¹ Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, 151 pr. Oktyabrya, Ufa 450075 Russia

² Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi str., Ufa 450076 Russia

^a churakovaa_a@mail.ru

ABSTRACT

This study investigated the surface microstructure of Ti_{49.1}Ni_{50.9} alloy samples after electrochemical corrosion tests in coarse-grained (CG) and ultrafine-grained (UFG) states was investigated in acid solutions of different concentrations. Increasing the concentration of the solution leads to a significant acceleration of corrosion processes in the alloy Ti_{49.1}Ni_{50.9} with a high content of Ni relative to the stoichiometry. It was found that the corrosion process proceeded in all investigated states and in all solutions in the form of formation of pittings, as well as with formation of corrosion products when tested in solutions of H₂SO₄ acid of different concentrations. When tested in HCl solution with increasing concentration of the solution there is a noticeable increase in the size of pits both in coarse-grained, and in the ultrafine-grained state. The maximum size of pittings is reached in the ultrafine-grained state at the concentration of the corrosion solution 3M. On all specimens after testing in H₂SO₄ solutions corrosion products are observed: in the form of rounded sulfur compounds (1M), in the UFG sample after equal-channel angular pressing with 3M solution concentration corrosion products have rectangular shape.

KEYWORDS

TiNi alloy; corrosion studies; electrochemical tests; ultrafine-grained structure; acid solutions.

**АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА Ti_{49.1}Ni_{50.9}
ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ***Анна Александровна Чуракова^{1a}, Эльмира Ильдаровна Исхакова^{1,2}*

¹ Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Россия, 450075, Уфа, пр. Октября, 151

² Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

^a churakovaa_a@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе проведены исследования микроструктуры поверхности образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ после электрохимических коррозионных испытаний в крупнозернистом (КЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях в растворах кислот различной концентрации. Увеличение концентрации раствора приводит к значительному ускорению коррозионных процессов в сплаве $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ с высоким содержанием Ni относительно стехиометрии. Установлено, что коррозионный процесс протекал во всех исследуемых состояниях и во всех растворах в виде образования питтингов, а также с образованием продуктов коррозии при испытаниях в растворах H_2SO_4 кислоты различной концентрации. При испытаниях в растворе HCl с увеличением концентрации раствора заметно увеличение размеров ямок как в крупнозернистом, так и в ультрамелкозернистом состоянии. При испытаниях в растворе H_2SO_4 максимальный размер питтингов достигается в УМЗ состоянии при концентрации коррозионного раствора 3М. На всех образцах после испытаний в растворах H_2SO_4 наблюдаются продукты коррозии: в виде округлых соединений серы (1М), в УМЗ образце после равноканального углового прессования с концентрацией раствора 3М продукты коррозии имеют прямоугольную форму.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Сплав TiNi; коррозионные исследования; электрохимические испытания; ультрамелкозернистая структура; растворы кислот.

Введение

Эквиатомный никель-титановый сплав, или NiTi, уникален тем, что обладает так называемым эффектом памяти формы и сверхэластичностью [1]. Эффект памяти формы – это восстановление деформации, накопленной при низкой температуре, и последующее, контролируемое восстановление формы при нагреве сплава. Это свойство сплавов NiTi, впервые описанное Бюлером и Вангом, является результатом фазового перехода от низкотемпературной мартенситной фазы B19' с моноклинно искаженной орторомбической решеткой к высокотемпературной аустенитной фазе B2 с кубической решеткой типа CsCl с атомом в центре [1]. Сплав легко пластически деформируется в низкотемпературной фазе B19', а при нагреве сплава выше температуры мартенситного перехода он переходит в высокотемпературную фазу и возвращается к своей первоначальной форме. Таким образом, даже деформации до 8% могут быть полностью восстановлены. Особые

свойства NiTi хорошо подходят для широкого спектра биомедицинских применений. Например, в настоящее время свойства сплава NiTi используются в ортодонтической проволоке для выпрямления зубов, скобках для остеосинтеза, фильтрах нижней полой вены и других сосудистых устройствах [2–7]. Кроме того, сплав NiTi был предложен для использования в хирургической коррекции сколиоза [8, 9]. Сколиоз – это трехмерная деформация позвоночника, характеризующаяся боковым отклонением и осевой ротацией позвоночника, обычно сопровождающаяся деформацией грудной клетки [10]. В тяжелых случаях требуется хирургическая коррекция. Свойства сплава NiTi позволяют проводить постепенную, контролируемую трехмерную коррекцию во время и после операции. Постепенная, непрерывная коррекция позволяет добиться ремоделирования кости. Несмотря на уникальные свойства сплавов NiTi и их потенциальное биомедицинское применение, имплантация металлических сплавов,

содержащих никель, требует особой осторожности и тщательности. Хотя никель необходим для питания, также известно, что этот элемент может вызывать токсические и аллергические реакции [11–13]. Поэтому при оценке биосовместимости имплантатов из NiTi большое внимание уделяется потенциальному выделению никеля; это особенно важно учитывать при имплантации молодым пациентам, так как период нахождения никельсодержащей конструкции в организме будет длительным.

Другими популярными материалами для использования в медицине являются титановые сплавы, которые известны своей хорошей коррозионной стойкостью, что позволяет использовать их и в других отраслях: морской, нефтехимической, медицинской технике [14, 15]. Отличная коррозионная стойкость титановых сплавов обусловлена образованием на поверхности стабильной оксидной пленки [16, 17]. Пленка может образовываться быстро и самопроизвольно (толщиной около 1–4 нм), защищая титановые сплавы от коррозии. Высокая склонность титана к образованию оксидных пленок объясняется тем, что такие пленки могут самопроизвольно формироваться в среде, насыщенной кислородом [18–22]. А поскольку сплав системы NiTi содержит титан и никель в равных пропорциях, на поверхности сплавов NiTi также могут образовываться тонкие пленки на основе оксида титана. Кроме того, можно ожидать, что оксидная пленка, различающаяся по составу, структуре, стабильности и толщине, будет выступать в качестве барьера для диффузии никеля [23–25]. Альтернативным способом предотвращения диффузии никеля в организм является покрытие имплантатов поверхностной пленкой фосфата кальция, но из-за очень тонкой толщины оксидной пленки она очень легко повреждается при контакте титанового сплава с другими компонентами и относительном движении

[25]. Второй причиной и недостатком является то, что оксидная пленка также легко отслаивается из-за ее слабого сцепления с титановым сплавом. В результате повреждения и отслаивания оксидной пленки открытая поверхность подложки образует контактную гальваническую пару и выступает в качестве анода для защиты оксидной пленки, что, в свою очередь, ускоряет коррозию титанового сплава. Имеющиеся литературные данные указывают на то, что оксидная пленка может также растворяться, особенно в концентрированном растворе, содержащем ионы Cl^- , из-за конкурентной адсорбции между ионами Cl^- и O^{2-} . Эти явления серьезно сокращают срок службы и ограничивают применение титановых сплавов [25].

Крупнозернистые сплавы NiTi не обладают достаточным уровнем механических и функциональных свойств для практического использования. В связи с этим большое количество работ было посвящено исследованию получения оптимального уровня механических и функциональных свойств различными методами, включая, например, методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [26–31], сочетание методов ИПД и термообработки [32–34], термоциклирование [35, 36]. Однако до сих пор не исследовано, как предварительная деформационно-термическая обработка влияет на коррозионные свойства сплавов TiNi, в том числе в средах, содержащих ионы Cl^- . Изучение коррозионного воздействия при электрохимической коррозии растворов кислот HCl (с ионами Cl^-) и H_2SO_4 (ионы SO_4^{4-}) на сплав TiNi с высоким содержанием никеля и различной микроструктурой представляет научный интерес, чему и посвящена данная статья.

1. Методика исследований

Для исследования в данной работе был выбран сплав $\text{Ti}_{49,1}\text{Ni}_{50,9}$, который имеет ау-

стенитную структуру В2 с объемно-центрированной кубической решеткой типа CsCl при комнатной температуре и вплоть до низких температур [1]. Для получения твердого раствора была проведена закалка из области гомогенности (нагрев при температуре 800 °С в печи Nabetherm в течение 1 ч) в воду. Средний размер зерна закаленного сплава составлял около 20 ± 2 мкм.

Для формирования УМЗ структуры закаленные цилиндрические образцы сплава TiNi ($\varnothing 20$ мм, длина 100 мм) были подвергнуты 8 проходам РКУП по маршруту Вс при температуре 450 °С, угол пересечения каналов (ϕ) составлял 120° [3]. Количественный и качественный анализ исходной структуры проводили с помощью металлографического микроскопа OLYMPUS GX51. Для выявления микроструктуры использовали травитель состава 60% H₂O + 35% HNO₃ + 5% HF. Методом случайных секущих были рассчитаны размеры элементов конструкции. Структурные исследования образцов после коррозионных испытаний проводились с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием SE детектора. Исследования

качественного элементного состава продуктов коррозии на поверхности образцов были получены с рентгеновского фотоэлектронного спектрометра JPS-9010MX (Jeol Ltd., Japan), оснащенного монохроматическим источником рентгеновского излучения Mg K α ($h\nu = 1253,6$ эВ) с ускоряющим напряжением до 10 кВ и током до 10 мА. Параметры электрохимической коррозии определяли с использованием универсального потенциостата-гальваностата Р-2Х «Элинс» в режиме линейной развертки потенциала от -500 до 600 мВ со скоростью 100 мВ/с в рабочих растворах: 1М HCl, 3М HCl, 1М H₂SO₄, 3М H₂SO₄ в электрохимической ячейке с разделением рабочего электрода и электрода сравнения электролитическим ключом. В качестве электрода сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод ЭСр10101, а в качестве вспомогательного электрода – стальной стержень.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена структура сплава Ti_{49,1}Ni_{50,9} в крупнозернистом (а) и ультрамелкозернистом (б) состояниях. В сплаве наблюдается небольшая объемная доля частиц фазы Ti₄Ni₂O_x.

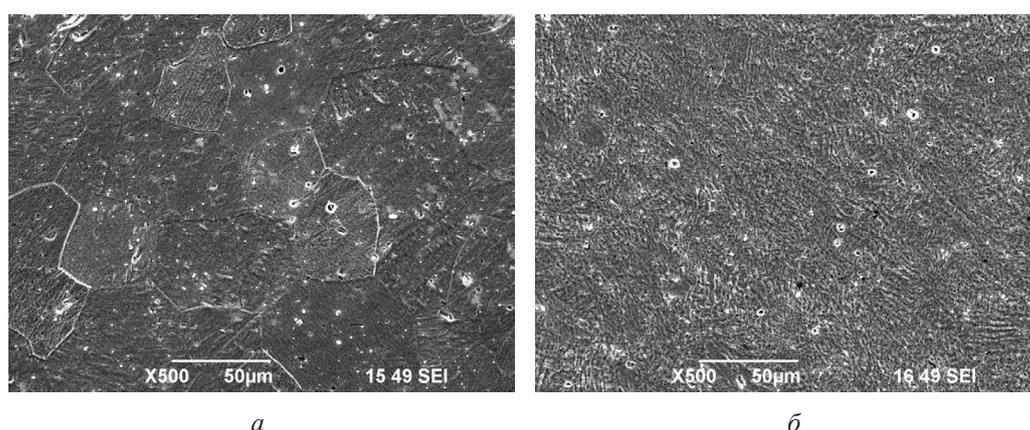


Рис. 1. Микроструктура сплава Ti_{49,1}Ni_{50,9}, полученного с помощью РЭМ: а – крупнозернистое состояние; б – ультрамелкозернистое состояние

Fig. 1. Microstructure of the Ti_{49,1}Ni_{50,9} alloy obtained using SEM: а – coarse-grained state; б – ultrafine-grained state

Результаты электрохимических испытаний сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ представлены в табл. 1. По поляризационным кривым электрохимических испытаний был проведен анализ результатов, который показал, что потенциал коррозии выше, а плотность тока коррозии ультрамелкозернистого состояния ниже, чем у крупнозернистого состояния, соответственно, за исключением испытания в растворе $3M H_2SO_4$, в котором значения достаточно близки, что свидетельствует о том, что ультрамелкозернистое состояние обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем крупнозернистое состояние при электрохимических коррозионных испытаниях (табл. 1). Потенциал коррозии снижается с увеличением концентрации растворов кислот на 12–15% для крупнозернистого состояния и на 2–5% для ультрамелкозернистого. Таким образом, увеличение концентрации раствора оказывает меньшее влияние на ультрамелкозернистое состояние, чем на крупнозернистое.

Исследование поверхности образцов сплавов в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях проводилось после электрохимических испытаний. На поверхности образцов наблюдаются коррозионные повреждения в виде питтингов (рис. 2). Размеры питтингов в крупнозернистом состоянии варьируются от 0,5 до 1,9 мкм, а в ультрамелкозернистом – от 0,6 до 2,2 мкм. Объемная доля питтингов в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях примерно одинакова. Визуально продуктов коррозии не наблюдается.

На поверхности образцов в растворе $3M HCl$ наблюдаются коррозионные поражения также в виде питтинговой коррозии (рис. 3). Размеры питтингов в крупнозернистом состоянии варьируются от 0,7 до 2,3 мкм, а в ультрамелкозернистом – от 0,7 до 3,5 мкм. Объемная доля питтингов в ультрамелкозернистом несколько выше, чем в крупнозернистом состоянии. Продукты образования коррозии визуально не наблюдаются.

Таблица 1. Результаты исследования электрохимической коррозии сплава $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ в различных структурных состояниях

Table 1. Results of the study of electrochemical corrosion of the $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ alloy in different states

Раствор/ Solution	Состояние/ State	Потенциал коррозии, мВ/ Corrosion potential, mV	Плотность тока коррозии, мА/см ² / Corrosion current density, mA/cm ²
1M HCl	K3/CG	-372	191
	УМЗ/UFG	-287	12
3M HCl	K3/CG	-314	34
	УМЗ/UFG	-290	15
1M H ₂ SO ₄	K3/CG	-287	34
	УМЗ/UFG	-278	23
3M H ₂ SO ₄	K3/CG	-253	47
	УМЗ/UFG	-264	21

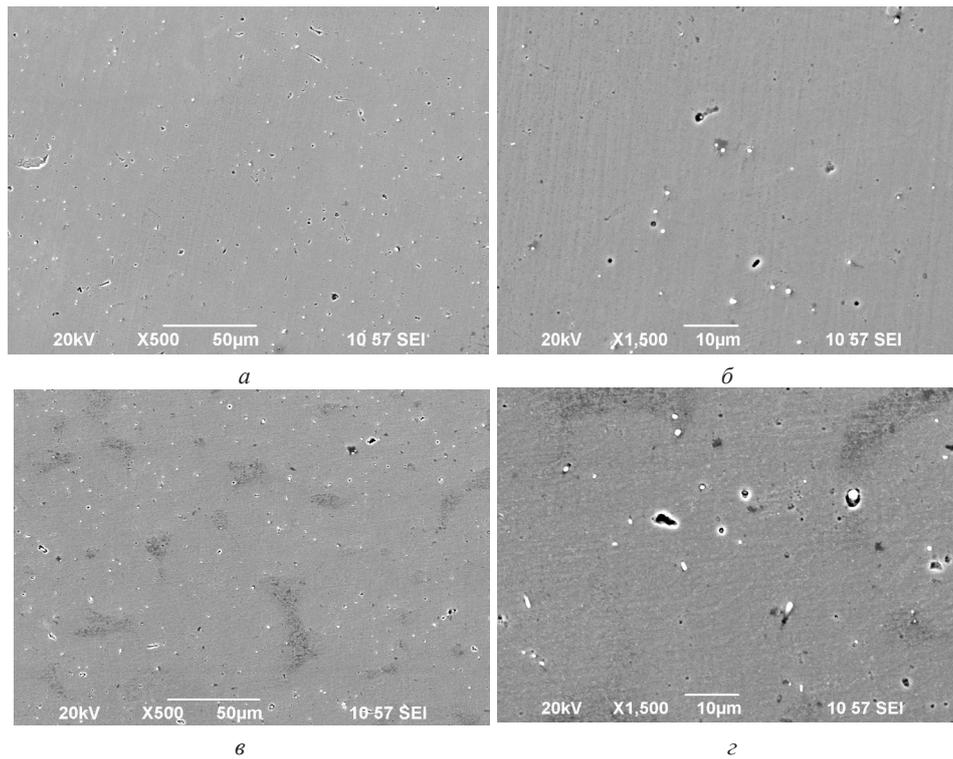


Рис. 2. Типичная поверхность образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в крупнозернистом (*a, б*) и ультрамелкозернистом (*в, з*) состояниях после коррозионных испытаний в 1М растворе HCl

Fig. 2. Typical surface of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy samples in coarse-grained (*a, б*) and ultrafine-grained (*в, з*) states after corrosion tests in 1M HCl solution

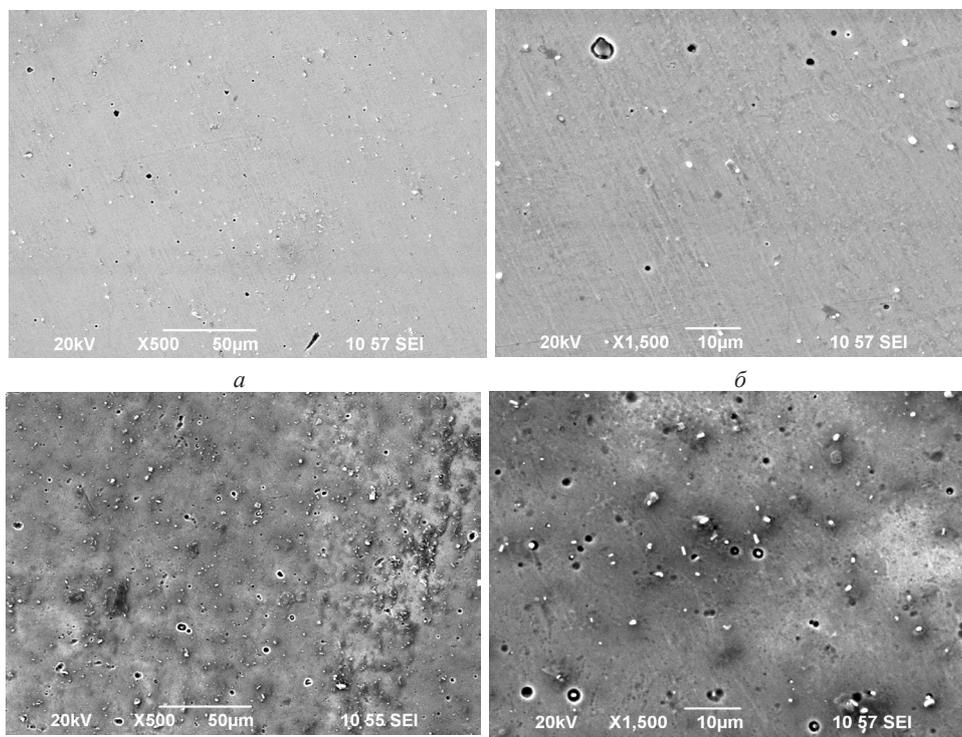


Рис. 3. Типичная поверхность образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в крупнозернистом (*a, б*) и ультрамелкозернистом (*в, з*) состояниях после коррозионных испытаний в 3М растворе HCl

Fig. 3. Typical surface of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy samples in coarse-grained (*a, б*) and ultrafine-grained (*в, з*) states after corrosion tests in 3M HCl solution

На поверхности образцов после коррозионных испытаний в растворе 1М H_2SO_4 наблюдаются более значительные коррозионные повреждения по сравнению с 1М HCl в виде питтингов, равномерно распределенных по поверхности образца (рис. 4). В крупнозернистом состоянии ямки мельче и их размер составляет около 1–3 мкм, а в ультрамелкозернистом образце ямки более глубокие и достигают до 6,5 мкм в диаметре. Объемная доля коррозионных поражений на ультрамелкозернистом образце значительно превышает объемную долю на крупнозернистом образце. Продукты коррозии в виде соединений серы наблюдаются также на поверхности образцов и в крупнозернистом, и в ультрамелкозернистом состояниях. Кроме того, на образце в ультрамелкозернистом состоянии можно наблюдать повреждения,

характерные для межкристаллитной коррозии (рис. 4, *з*, выделенный участок).

На поверхности образцов после коррозионных испытаний в 3М растворе H_2SO_4 наблюдаются значительные коррозионные поражения также в виде питтинговой коррозии (рис. 5). В крупнозернистом состоянии размер ямок составляет около 0,6–0,9 мкм, а в ультрамелкозернистом образце ямки имеют размер от 0,8 до 5,3 мкм. Также на поверхности образцов в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях наблюдается значительное количество продуктов коррозии в виде соединений серы. В крупнозернистом состоянии продукты коррозии имеют более округлую форму, чем на образцах после деформации. В ультрамелкозернистом состоянии соединения серы имеют прямоугольную форму, длина которой достигает $3 \pm 0,3$ мкм.

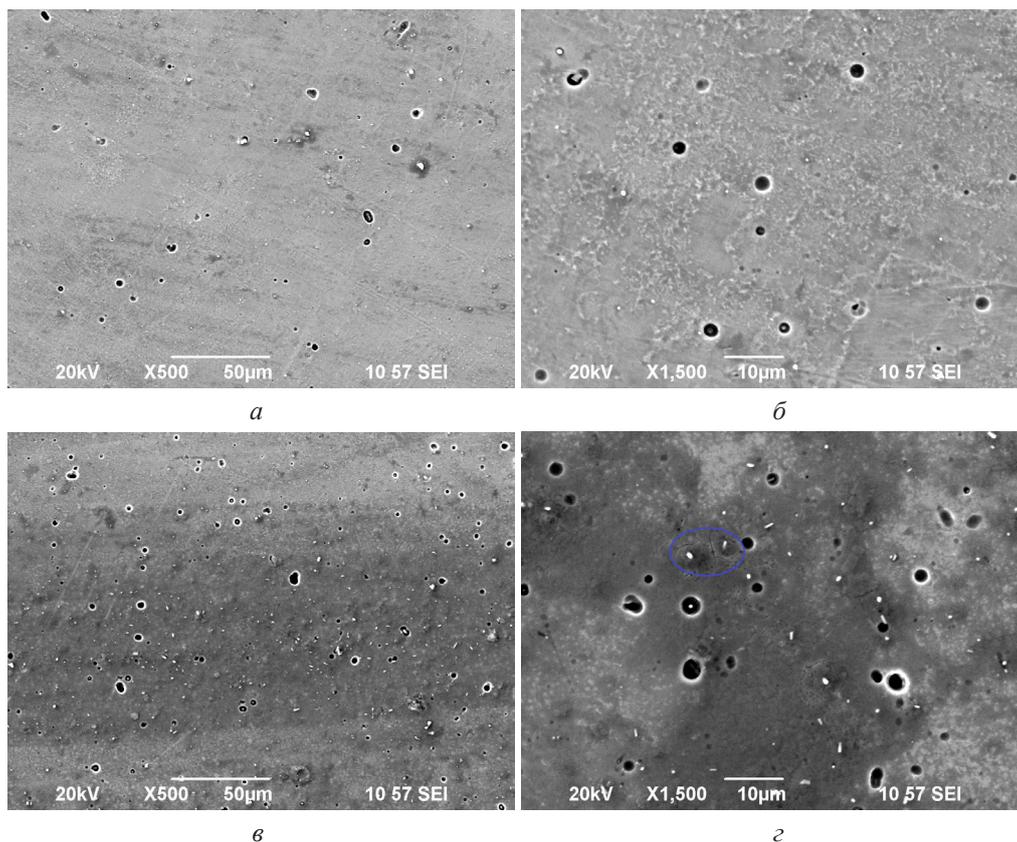


Рис. 4. Типичная поверхность образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в крупнозернистом (*а*, *б*) и ультрамелкозернистом (*в*, *г*) состояниях после коррозионных испытаний в 1М H_2SO_4 растворе

Fig. 4. Typical surface of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy samples in coarse-grained (*a*, *b*) and ultrafine-grained (*c*, *d*) states after corrosion tests in 1М H_2SO_4 solution

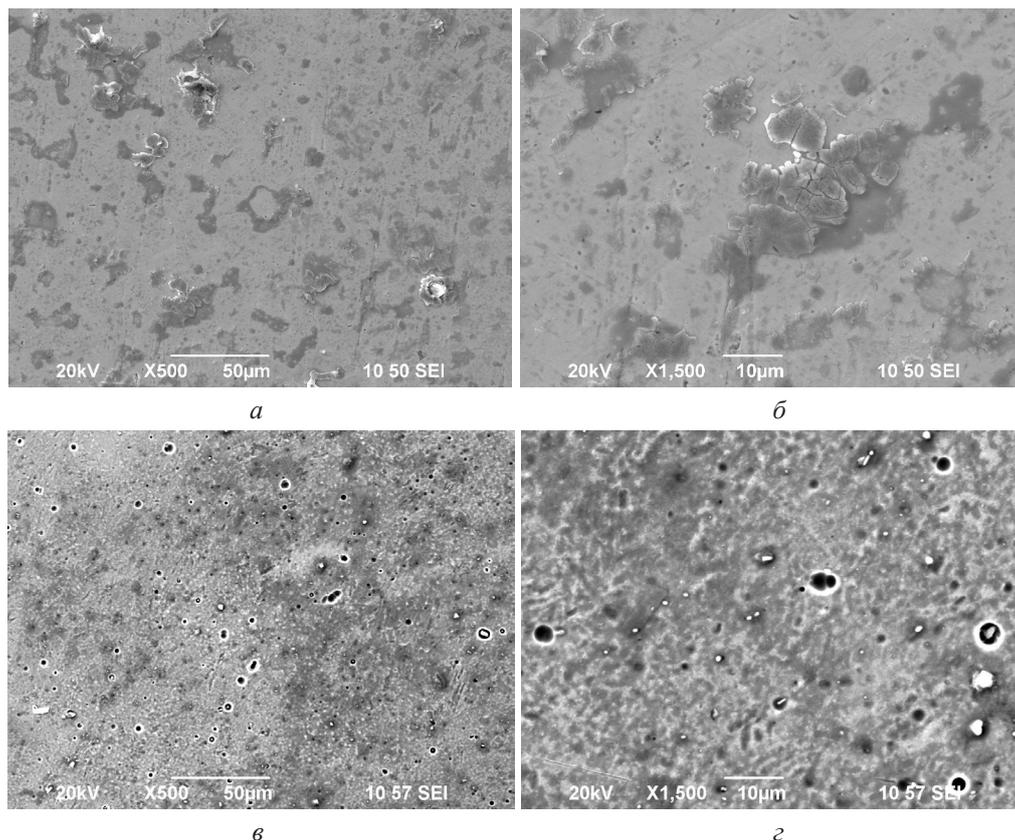


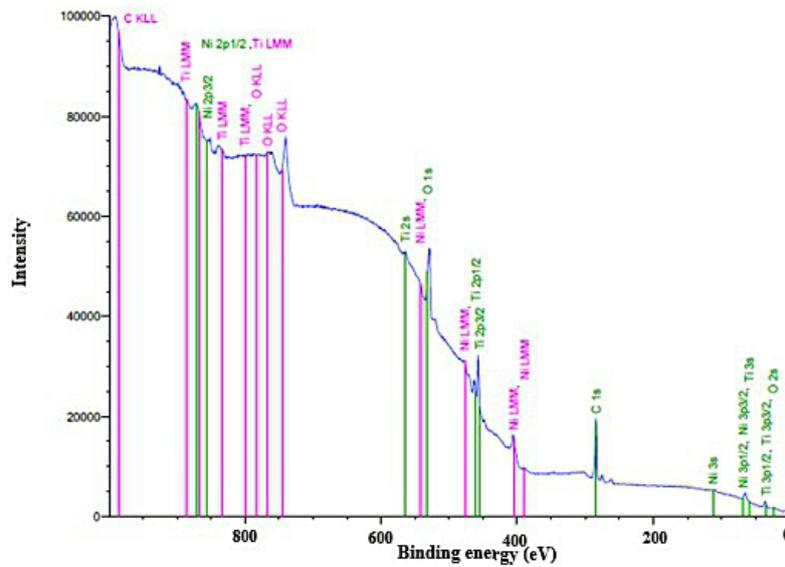
Рис. 5. Типичная поверхность образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в крупнозернистом (*a, б*) и ультрамелкозернистом (*в, г*) состояниях после коррозионных испытаний в 3М H_2SO_4 растворе

Fig. 5. Typical surface of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy samples in coarse-grained (*a, б*) and ultrafine-grained (*в, г*) states after corrosion tests in 3M H_2SO_4 solution

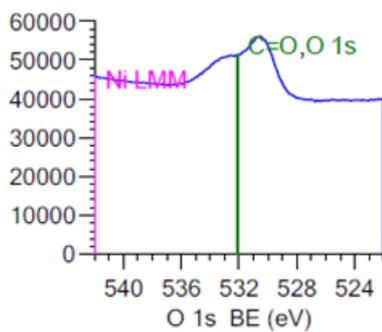
Для более точного изучения продуктов коррозии исследуемые образцы подвергались травлению. Для травления использовалась ионная пушка типа Кауфмана, установленная в шлюзовой камере прибора, чтобы образцы не подвергались воздействию воздуха между этапами травления и визуализации. Травление проводилось ионами аргона при ускоряющем напряжении 600 В и токе эмиссии 12,3 мА. Время травления каждого образца составляло 20 секунд. Скорость травления в этом режиме составляет 40 нм/мин. Таким образом, общая толщина протравленного материала оценивается в 10 нм.

По данным РФЭС, анализа поверхности образцов в растворах HCl в закаленном со-

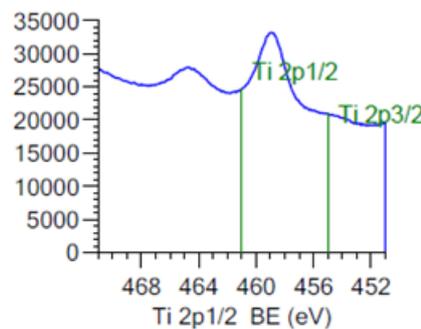
стоянии продуктов коррозии не наблюдается (рис. 6). Присутствуют кислород, углерод, титан и никель. По линии спектра кислорода можно определить, что кислород находится в сочетании с углеродом C=O. Поскольку программное обеспечение не позволяло более точно интерпретировать спектр титана, был использован «Справочник по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии», поставляемый в комплекте с РФЭС. Спектр титана находится при 458,3 эВ, что соответствует соединению рутила TiO_2 (458,5 эВ). Аналогичные данные были получены в ультрамелкозернистом состоянии. Увеличение концентрации коррозионного раствора увеличивает интенсивность пиков в спектре.



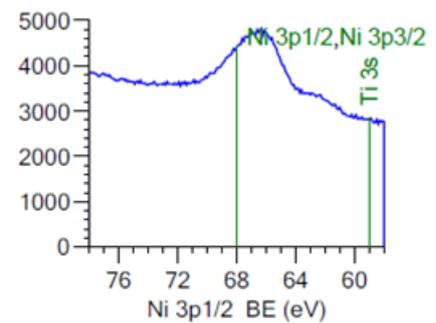
a



б



в



г

Рис. 6. Спектры РФЭС образцов сплава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ после коррозионных испытаний в растворах HCl (а), положение фотоэлектронных спектральных линий кислорода (б), титана (в) и никеля (г) после коррозионных испытаний в растворах HCl

Fig. 6. XPS spectra of $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ alloy samples after corrosion tests in HCl solutions (а), position of photoelectron spectral lines of oxygen (б), titanium (в) and nickel (г) after corrosion tests in HCl solutions

Исследование продуктов коррозии после испытаний в растворах серной кислоты показало, что как на поверхности закаленного образца, так и образца после деформации (в ультрамелкозернистом состоянии) наблюдаются продукты коррозии в виде пика серы

различной интенсивности в зависимости от концентрации раствора. Кроме того, как и в других растворах, присутствует кислород, углерод, титан и никель. Спектр титана к соединению рутила TiO_2 (458,5 эВ). Сера присутствует в виде соединения SO_2 (рис. 7).

Коррозионная стойкость материала в первую очередь зависит от уровня потенциала коррозии и стабильности пассивного слоя, а также поверхности [31–36]. Плотность тока коррозии свидетельствует об устойчивости пассивной пленки на поверхности образцов, т.е. чем ниже плотность тока коррозии, тем стабильнее пассивирующая пленка в условиях коррозионных испытаний. Коррозионная стойкость сплава TiNi в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях по потенциалу коррозии находится примерно на одном уровне в растворах кислот H₂SO₄ различной концентрации, тогда как более высокая коррозионная стойкость наблюдается в ультрамелкозернистом состоянии в растворах HCl. Многие исследователи [32–34] полагают, что интерметаллические частицы, такие как Ti₂Ni, TiNi₃ и Ti₃Ni₄, могут быть центрами инициирования разрушения пассивных пленок, а затем выступать в качестве преимущественных мест питтинга в сплаве NiTi. Вторым фактором, влияющим на коррозионное поведение TiNi, является размер зерна [35, 36, 38]. Вероятно, с этим связано различие значений потенциала коррозии сплава TiNi в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях, которое нивелируется в растворах серной кислоты различной концентрации из-за большей пассивирующей способности этих растворов.

Выводы

1. Коррозионный процесс в сплаве Ti_{49.1}Ni_{50.9} при электрохимической коррозии протекал на всех образцах и во всех растворах в виде появления питтингов, а также продуктов коррозии при испытаниях в растворах H₂SO₄ различной концентрации.

2. При испытаниях в 1М HCl заметно увеличение максимального размера ямок от 1,9 мкм в крупнозернистом состоянии до 2,2 мкм в ультрамелкозернистом состоянии. С увеличением концентрации раствора размеры питтингов растут в крупнозернистом состоянии – 2,3 мкм, а в ультрамелко-

зернистом состоянии – 3,5 мкм. При испытаниях в H₂SO₄ максимальный размер ямок достигается в ультрамелкозернистом состоянии (6,5 мкм). На всех образцах после испытаний в растворах H₂SO₄ (1М и 3М) наблюдаются продукты коррозии в виде округлых соединений серы, за исключением ультрамелкозернистого состояния с концентрацией 3М H₂SO₄. На этом образце продукты коррозии имеют прямоугольную форму и достигают 3 мкм в длину.

3. Результаты рентгеновского фотоэлектронного спектрометра показали, что при испытаниях в растворах HCl различной концентрации продукты коррозии не обнаружены. На поверхности наблюдаются спектры кислорода в соединении C=O, титана в соединении TiO₂ и никеля. При тестировании в растворах H₂SO₄ повсеместно наблюдаются пики серы.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.

The research was supported by Russian Science Foundation Grant No. 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khachin V. N., Pushin V. G., Kondratyev V. V. Titanium Nickelide: Structure and Properties. Moscow: Nauka, 1992. P. 161.
2. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling, Applications. Montréal, QC, Canada: Ecole de technologie supérieure (ETS), 2003. P. 851.
3. Valiev R. Z., Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons. Inc. Hoboken, 2014. P. 440. DOI: 10.1002/9781118742679.
4. Ustinskaya T. N., Tomashov N. D., Lubnik E. N. Composition, electrochemical and protective properties of anode films based on TiNi intermetallide // Electrochemistry. 1987. V. 23. P. 254–259.
5. Kossy G. G., Trusov G. N., Mikheev V. S. Corrosion and electrochemical characteristics of titanium-nickel

intermetallic compounds in acid solutions // *Protection of Metals*. 1978. V. 14. P. 662–666.

6. Stepanova T. P., Krasnoyarsky V. V., Tomashov N. D., Druzhinina I. P. Influence of nickel on the anode behavior of titanium in river water // *Protection of Metals*. 1987. V. 14, Iss. 2. P. 169–171.

7. Deryagina O. G., Paleolog E. N., Akimov A. T., Dagurov V. G., Tomashov N. D. Electrochemical behavior of anodically oxidized Ni-Ti alloys in sulfate solutions containing chloride ions // *Electrochemistry*. 1980. V. 26, Iss. 12. P. 1828–1833.

8. Tan L., Dodd R. A., Crone W. C. Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation // *Biomaterials*. 2003. V. 24, Iss. 22. P. 3931–3939. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00271-0.

9. Okazaki Y., Rao S., Ito Y., Tateishi T. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V // *Biomaterials*. 1998. V. 19, Iss. 13. P. 1197–1215. DOI: 10.1016/S0142-9612(97)00235-4.

10. Illes T., Tunyogi-Csapo M., Somoskeöy S. Breakthrough in three-dimensional scoliosis diagnosis: significance of horizontal plane view and vertebra vectors // *European Spine Journal*. 2011. V. 20, Iss. 1. P. 135–143. DOI: 10.1007/s00586-010-1566-8.

11. Alexander H., Brunski J. B., Cooper S. L., Hench L. L., Hergenrother R. W., Hoffman A. S., Kohn J., Langer R., Peppas N.A., Ratner B. D., Shalaby S. W., Visser S. A., Yannas I. V. Classes of materials used in medicine // *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. 1996. P. 37–130. DOI: 10.1016/B978-0-08-050014-0.50007-9.

12. Shabalovskaya S. A. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material // *Biomed Mater Eng*. 2002. V. 12, Iss. 1. P. 69–109.

13. Liu Ch., Hu D., Xu J., Yang D., Qi M. In vitro electrochemical corrosion behavior of functionally graded diamond-like carbon coatings on biomedical Nitinol alloy // *Thin Solid Films*. 2006. V. 496, Iss. 2. P. 457–462. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.09.109.

14. Shevchenko N., Pham M.T., Maitz M.F. Studies of surface modified NiTi alloy // *Applied Surface Science*. 2004. V. 235, Iss. 1–2. P. 126–131. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.273.

15. Vandenkerckhove R., Chandrasekaran M., Vermaut P., Portier R., Delacy L. Corrosion behavior of a superelastic Ni-Ti alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 378, Iss. 1–2. P. 532–536. DOI: 10.1016/j.msea.2003.11.072.

16. Denton M., Earthman J. C. Corrosion evaluation of wear tested nitinol wire // *Materials Science and Engineering A*. 2005. V. 25, Iss. 3. P. 276–281. DOI: 10.1016/j.msec.2004.12.009.

17. Xu X., Thadhani N. Shock synthesis and characterization of nanostructured NITINOL alloy // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 384, Iss. 1–2. P. 194–201. DOI: 10.1016/j.msea.2004.06.014.

18. Primak O., Bogdanski D., Köller M., Esenwein S.A., Muhr G., Beckmann F., Donath T., Assad M., Epple M. Morphological characterization and vitro biocompatibility of a porous nickel-titanium alloy // *Biomaterials*. 2005. V. 26, Iss. 29. P. 5801–5807. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.029.

19. Starosvetsky D., Gotman I. Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy // *Biomaterials*. 2001. V. 22, Iss. 13. P. 1853–1859. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00368-9.

20. Sigalovskaya T. M., Kalyanova M. P., Kazarin V. I., Aleshina L. V., Tomashov N. D. Corrosion and electrochemical behavior of titanium and its alloys in alkaline solutions of hydrogen peroxide // *Zashchita Metallov*. 1976. V. 12, Iss. 4. P. 364–368.

21. Shmakov N. M., Mikheev V. S. Study of the corrosion resistance of gamma titanium-nickel compounds in sulfuric acid solution at 20°C // *Chemical and Pharmaceutical Journal*. 1953. V. 9. P. 51–53. DOI: 10.1007/BF00757669.

22. Shmakov N. M., Mikheev V. S., Lishcheta L. I., Sabynina R. F., Turyanskaya E. G. Rate of corrosion of titanium-nickel alloys in a 50% aqueous solution of sulfuric acid at 20 °C // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 1973. V. 7. P. 508–511. DOI: 10.1007/bf00757799.

23. Movchan B. A., Yagupolskaya L. P. Influence of impurities, deformation and annealing on the electrochemical properties of nickel // *Protection of Metals*. 1969. V. 5, Iss. 5. P. 515–516.

24. Kolotyркиn Ya. M., Yagupolskaya L. N., Bezolyuk E. S. Influence of annealing on the electrochemical properties of nickel and its alloy with 1.5% Mo in an acidic solution containing I-ions // *Protection of Metals*. 1973. V. 9, Iss. 5. P. 551–555.

25. Chernyshova Yu. V. Patterns of the influence of the volumetric surface structure on the electrochemical corrosion of implants made of alloys based on titanium and titanium nickelide: Cand. of Tech. Sci. thesis. Moscow, 2008. P. 234.

26. Shabalovskaya S. A. On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys // *Biomed Mater. Eng*. 1996. V. 6, Iss. 4. P. 267–289. DOI: 10.3233/BME-1996-6405.

27. Yeung K. W., Poon R. W., Chu P. K., Chung C. Y., Liu X. Y., Lu W. W., Chan D., Chan S. C., Luk K. D., Cheung K. M. Surface mechanical properties, corrosion resistance, and cytocompatibility of nitrogen plasma-implanted nickel-titanium alloys: a comparative study with commonly used medical grade materials // *J.*

Biomed. Mater. Res. A. 2007. V. 82, Iss. 2. P. 403–414. DOI: 10.1002/jbm.a.31154.

28. Nagaraja S., Pelton A. R. Corrosion resistance of a Nitinol ocular microstent: Implications on biocompatibility // *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*. 2020. V. 108, Iss. 6. P. 2681–2690. DOI: 10.1002/jbm.b.34599.

29. Dong P., Yao R., Yan Z., Yan Z., Wang W., He X., Zhou J. Microstructure and Corrosion Resistance of Laser-Welded Crossed Nitinol Wires // *Materials*. 2018. V. 11, Iss. 5. Article number 842. DOI: 10.3390/ma11050842.

30. Li M. G., Sun D. Q., Qiu X. M., Yin S. Q. Corrosion behaviour of the laser-brazed joint of TiNi shape memory alloy and stainless steel in artificial saliva // *Materials Science and Engineering A*. 2006. V. 441, Iss. 1–2. P. 271–277. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.052.

31. Ionita D., Caposi M., Demetrescu I., Ciuca S., Gherghescu I. A. Effect of artificial aging conditions on corrosion resistance of a TiNi alloy // *Materials and Corrosion*. 2015. V. 66, Iss. 5. P. 472–478. DOI: 10.1002/maco.201307557.

32. Yan X. J., Yang D. Z. Corrosion resistance of a laser spot-welded joint of NiTi wire in simulated human body fluids // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2006. V. 77A, Iss. 1. P. 97–102. DOI:10.1002/jbm.a.30378.

33. Yan X. J., Yang D. Z., Liu X. P. Corrosion behavior of a laser-welded NiTi shape memory alloy // *Mater. Charact.* 2007. V. 58. P. 623–628. DOI: 10.1016/j.matchar.2006.07.010.

34. Man H. C., Cui Z. D., Yue T. M. Corrosion properties of laser surface melted NiTi shape memory alloy // *Scr. Mater.* 2001. V. 45, Iss. 12. P. 1447–1453. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)01182-4.

35. Chan C. W., Man H. C., Yue T. M. Susceptibility to stress corrosion cracking of NiTi laser weldment in Hanks' solution // *Corrosion Sci.* 2012. V. 57. P. 260–269. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.12.010.

36. Chan C. W., Man H. C., Yue T. M. Susceptibility to environmentally induced cracking of laser-welded NiTi wires in Hanks' solution at open-circuit potential // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 544. P. 38–47. DOI: 10.1016/j.msea.2012.02.087.

37. Chan C. W., Man H. C., Yue T. M. Effect of post-weld heat-treatment on the oxide film and corrosion behaviour of laser-welded shape memory NiTi wires // *Corrosion Sci.* 2012. V. 56. P. 158–167. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.11.020.

38. Liu K. T., Duh J. G. Grain size effects on the corrosion behavior of $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$ and $\text{Ni}_{45.6}\text{Ti}_{49.3}\text{Al}_{5.1}$ films // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 618, Iss. 1–2. P. 45–52. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.02.020.