



# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА TiNi НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В АКТИВИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

## INFLUENCE OF STRUCTURAL STATE OF TiNi ALLOY ON CORROSION RESISTANCE IN ACTIVATING ELECTROLYTES

А.А.Чуракова<sup>1,2</sup>, к.ф.-м.н., науч. сотр., (ORCID: 0000-0001-9867-6997), Э.М.Каюмова<sup>2,3</sup>, лаборант, магистрант (ORCID: 0000-0001-9636-9184) / churakova\_a@mail.ru

A.A.Churakova<sup>1,2</sup>, Cand. of Sci., Researcher, E.M.Kayumova<sup>2,3</sup>, Laboratory assistant, Master's Student

DOI: 10.22184/1993-8578.2021.14.7-8.460.467

Получено: 02.11.2021 г.

В данной работе было исследовано коррозионное поведение сплава TiNi в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях в неорганических средах. Получены данные о микроструктуре сплава TiNi после коррозионных испытаний гравиметрическим методом. Исследование в активных электролитах показало, что растворение никелида титана в сплаве с аустенитной структурой облегчается. Высокая активность никелида титана с ультрамелкозернистой структурой объясняется тем, что сплав имеет меньший размер зерна и большую длину границ, а также высокую плотность дислокаций по границам.

This work deals with the corrosion behavior of the TiNi alloy in the coarse-grained and ultrafine-grained states in inorganic media. Data on the microstructure of the TiNi alloy were obtained after corrosion tests by the gravimetric method. Research in active electrolytes has shown that the dissolution of titanium nickelide in the austenitic structure alloy is facilitated. The high activity of ultra-fine grained titanium nickelide is due to the smaller grain size of alloy and longer boundary lengths as well as a high density of dislocations along the boundaries.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия были созданы материалы с ультрамелкозернистой структурой с размером зерна 100–300 нм, которые обладают уникальной структурой и свойствами, изменяют фундаментальные характеристики, такие как температуры Дебая и Кюри, намагниченность насыщения и т.д. Материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) уже нашли широкое применение в медицине в качестве имплантируемых в организм материалов с длительным сроком службы. Особым классом сплавов с памятью формы являются

сплавы на основе титана и никеля – сплавы NiTi. Диапазон их применения зависит от температуры мартенситного превращения и механических свойств. Они обладают высокими упругими свойствами, способны изменять свою форму при изменении температуры и не разрушаются в условиях знакопеременной нагрузки. Фазовые переходы в таких сплавах характеризуются широким гистерезисом и большим интервалом температур, в котором материал проявляет эффекты памяти формы и сверхупругости [1–8]. Биохимическая совместимость физиологических жидкостей

<sup>1</sup> Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия / Institute of Molecule and Crystal Physics - Subdivision of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia.

<sup>2</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия / Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia.

<sup>3</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия / Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia.



и металлических имплантатов во многом определяется электрохимическим взаимодействием между ними, которое обычно приводит к переносу ионов металлов в тканевые жидкости. В этом случае имплант может также содержать тяжелые элементы, токсичные для организма. Однако оценить биохимическую совместимость по концентрации токсичных элементов невозможно, особенно если их введение в состав имплантата приводит к значительному повышению его коррозионной стойкости [9–23]. Поскольку коррозионные свойства имплантата являются важнейшими показателями биохимической совместимости, необходимо учитывать как прямые коррозионные процессы, связанные с переходом ионов через границу раздела, так и реакции, приводящие к образованию плохо проводящих защитных пленок. Как правило, такие защитные пленки задерживают выброс токсичных ионов в ткань, в результате чего имплант, содержащий токсичные элементы, слабо взаимодействует с окружающими тканями и становится практически инертным по отношению к биологическим средам.

Коррозионная стойкость во многом определяется степенью дефектности материала и особенностями его имплантации в организм человека как одного из наиболее активных носителей агрессивных сред [15–20]. Ткани – сложная биологическая система, которая реагирует на введение имплантата изменением собственной структуры вплоть до физического и механического разрушения. Поэтому важно знать особенности коррозионного поведения, влияющие

на биохимическую и биомеханическую совместимость с тканями организма. Кроме того, важно знать коррозионное поведение материала в различных средах, в которых данный материал может быть использован.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования был выбран двухкомпонентный сплав: сплав  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ , имеющий при комнатной температуре структуру B2 аустенита, с ОЦК решеткой типа CsCl. Для образования твердого раствора на основе TiNi и исключения предыстории получения материала сплав закачивали из области гомогенности (от 800 °C) в воде. Средний размер зерна закаленного сплава составлял 200 мкм. Для формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры сплав TiNi был подвергнут восьми циклам по маршруту Вс при температуре 400 °C [24–25]. Для выявления микроструктуры исходного никелида титана использовали травитель следующего состава: 60%  $H_2O$  + 35%  $HNO_3$  + 5% HF. Исследование микроструктуры проводилось на оптическом металлографическом микроскопе OLYMPUS GX51, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) JEOL JSM-6490LV, инвертированный микроскоп AXIO OBSERVER Z1M в режиме темного поля (исследования проводились в лаборатории физики твердого тела Института физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук). Перед испытаниями предварительно приготовленные образцы взвешивали на аналитических весах, образцы помещали

### INTRODUCTION

In recent decades, ultrafine grained materials with a grain size of 100–300 nm have been developed, which have unique structures and properties that modify fundamental characteristics such as Debye and Curie temperatures, saturation of magnetisation, etc. Materials with a shape memory effect (SME) are already widely used in medicine as the implantable materials with long operating lifetime. The alloys based on titanium and nickel (NiTi alloys) make a special class of shape memory alloys. The range of their applications

depends on the martensitic transformation temperature and the mechanical properties. They have high elastic properties, are able to change their shape with changes in temperature and will not fracture under alternating loads. Phase transitions in these alloys are characterised by broad hysteresis and a large temperature range in which the material exhibits shape memory and superelasticity effects [1–8]. Biochemical compatibility of physiological fluids and metal implants is largely determined by the electrochemical interaction between them, which usually results in the transfer of

metal ions into the tissue fluids. In this case, an implant may also contain heavy elements that are toxic to an organism. However, it is not possible to assess biochemical compatibility by the concentration of toxic elements, especially if their incorporation into the implant leads to a significant increase in its corrosion resistance [9–23]. Since the corrosion properties of the implant are the most important indicators of biocompatibility, both direct corrosion processes involving transition of ions across the interface and reactions leading to formation of low conductive protective films must



Таблица 1. Скорость коррозии сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  в различных электролитах

Table 1. Corrosion rate of  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy in different electrolytes

Растворы Solutions	Скорость коррозии, $г/м^2 \cdot ч$ Corrosion rate, $g/m^2 \cdot h$	
	КЗ   CG	УМЗ   UFG
3 % NaCl	$4,72 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
1 М HCl	$1,041 \cdot 10^{-4}$	$1,215 \cdot 10^{-4}$
5 М HCl	5,38	–
1 М $H_2SO_4$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,80 \cdot 10^{-4}$
5 М $H_2SO_4$	9,805	–

в эксикатор, где испытуемый образец контактировал с агрессивной средой при температуре 25 °С. Образцы помещали в раствор на определенное время до появления заметных следов коррозии. После испытаний образцы промывали водой, обрабатывали спиртом, сушили и взвешивали на аналитических весах. Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом. После выдержки образцы доводили до постоянного веса и измеряли потерю веса. Оценку скорости коррозии проводили по формуле:

$$V = (m_0 - m) / S \cdot t \quad (1)$$

где  $m_0$  – масса образца до коррозионных испытаний;  $m$  – масса образца после коррозионных испытаний;  $S$  – площадь образца;  $t$  – время коррозионных испытаний.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Гравиметрическим методом была оценена скорость коррозии сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях. В табл.1 приведены значения скоростей коррозии в растворах различных электролитов.

Исследование коррозии сплава в 3%-ном растворе хлорида натрия показало, что скорость коррозии УМЗ в 1,1 раза превышает скорость коррозии сплава с КЗ-структурой. В более агрессивной коррозионной среде (1 М HCl) скорость коррозии сплава TiNi в ультрамелкозернистом состоянии выше, чем в крупнозернистом – в 1,2 раза. Повышение молярности (концентрации) раствора до 5 М HCl показало, что скорость коррозии в ультрамелкозернистом состоянии повысилась в разы, поскольку после выдержки в данном растворе образец в УМЗ-состоянии полностью растворился по сравнению с образцом в КЗ-состоянии. Обобщая полученные данные, можно сделать вывод о том, что в агрессивных средах сплав со структурой УМЗ корродирует с большей скоростью, чем сплав со структурой КЗ, что связано с разной концентрацией структурных дефектов и значительной разницей протяженности границ зерен.

Аналогичное поведение наблюдается в серной кислоте разных концентраций. При всех значениях концентрации серной кислоты скорость

be considered. Typically, these protective films inhibit the release of toxic ions into a tissue, with the result that the implant containing the toxic elements poorly interacts with the surrounding tissue and becomes virtually inert in relation to biological environment. Corrosion resistance is largely determined by the degree of defectiveness of the material and the characteristics of its implantation as one of the most active carriers of aggressive media [15–20]. Tissues present a complex biological system that reacts to introduction of an implant by changing its own structure up to and including

physical and mechanical destruction. Therefore, it is important to know the corrosion behaviour that affects the biochemical and biomechanical compatibility with the body tissues. In addition, it is important to know the corrosion behaviour of the material in various media where the material can be used.

## RESEARCH METHODS

A two-component alloy was chosen as the material of study:  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy, which has a B2 austenite structure at room temperature, with a CsCl-type BCC lattice. The alloy was quenched from the

homogeneity region (from 800 °C) into water to form a TiNi-based solid solution and to eliminate the precursor of the material. The average grain size of the quenched alloy was 200  $\mu m$ . The TiNi alloy was subjected to 8 cycles of the Bc route at 400 °C to form an ultrafine grain size (UFG) structure [24–25]. An etchant of the following composition was used to reveal the microstructure of the original titanium nickelide: 60%  $H_2O$  + 35%  $HNO_3$  + 5% HF. The microstructure was examined with the aid of an optical metallographic microscope OLYMPUS GX51, as well as by scanning electron microscopy

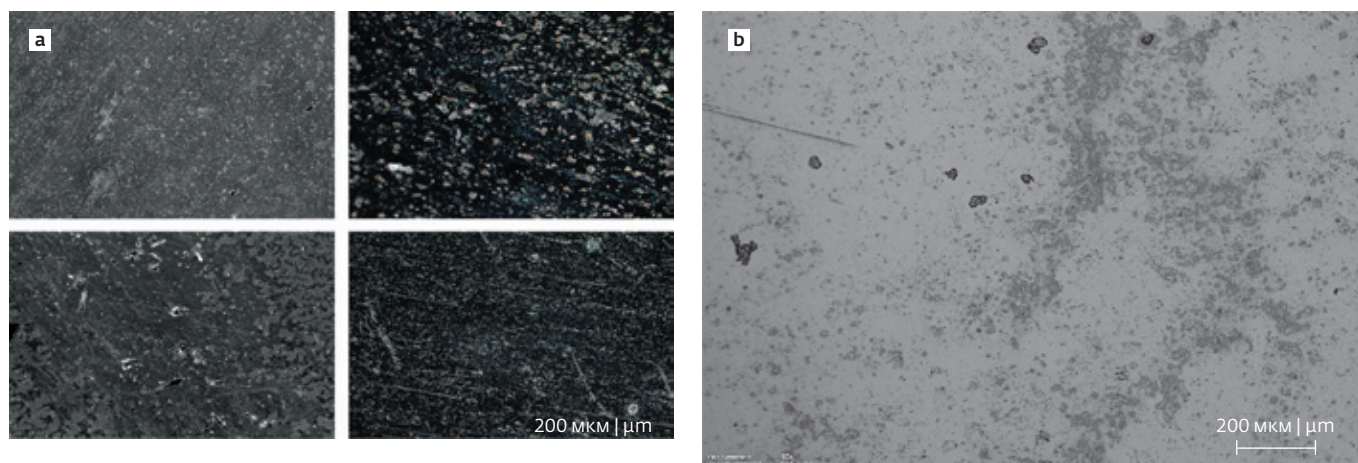


Рис.1. Фотографии поверхности образцов сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  до коррозионных испытаний: а – крупнозернистое состояние; б – ультрамелкозернистое состояние

Fig.1. Photographs of the surface of  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy samples before corrosion tests: a – coarse-grained state; b – ultrafine-grained state

коррозии никелида титана с УМЗ-структурой выше, чем с КЗ-структурой. В 5 М растворе серной кислоте образцы сплава с ультрамелкозернистой структурой полностью растворились через трое суток проведения исследований, в то время как образцы в крупнозернистом состоянии полностью корродировали за 15 суток проведения испытаний. Тем самым скорость коррозии в УМЗ-состоянии на несколько порядков выше скорости коррозии в КЗ-состоянии.

На рис.1 представлена оптическая микроскопия поверхности образцов сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях.

На рис.2 представлены структуры поверхности образцов сплава в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях после коррозионных испытаний в растворе 1 М  $H_2SO_4$ . При данной концентрации раствора не наблюдается заметных коррозионных повреждений, на поверхности образцов имеются лишь продукты коррозии как в крупнозернистом, так и ультрамелкозернистом состояниях.

Коррозионные испытания в 1 М  $HCl$  также не приводят к повреждению образцов, сопровождающемуся незначительной потерей массы образцов, на поверхности наблюдаются продукты коррозии; в случае ультрамелкозернистого состояния объемная доля

(SEM) JEOL JSM-6490LV, inverted microscope AXIO OBSERVER Z1M in dark field mode (research was conducted in the laboratory of solid state physics of Institute of molecular and crystal physics of Ufa Federal Research Center of Russian Academy of Sciences). Before testing, the preliminary prepared samples were weighed on an analytical scale and then placed in a desiccator where the test sample came into contact with the corrosive medium at a temperature of 25 °C. The samples were placed in a solution for a specified time until visible signs of corrosion appeared. After

testing the samples were washed with water, treated with alcohol, dried and weighed on an analytical scale. The rate of corrosion was determined by gravimetric method. After exposure the samples were brought to a constant weight and the weight loss was measured. The corrosion rate was estimated using the formula:

$$V = (m_0 - m) / S \cdot t \quad (1)$$

where  $m_0$  is the weight of the sample before corrosion testing,  $m$  is the mass of the sample after corrosion testing,  $S$  is the sample area,  $t$  is the corrosion test time.

## RESULTS

The corrosion rate of  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy in the coarse-grained and ultrafine-grained states was estimated by the gravimetric method. Table 1 shows the corrosion rates in various electrolyte solutions.

A study of corrosion of the alloy in 3% sodium chloride showed that the corrosion rate of UFG is 1.1 times higher than the corrosion rate of the alloy with CG structure. In a more aggressive corrosive environment (1 M  $HCl$ ) corrosion rate of  $TiNi$  alloy in ultrafine-grained state is 1.2 times higher than in coarse-grained state. Increasing the molarity (concentration) of the

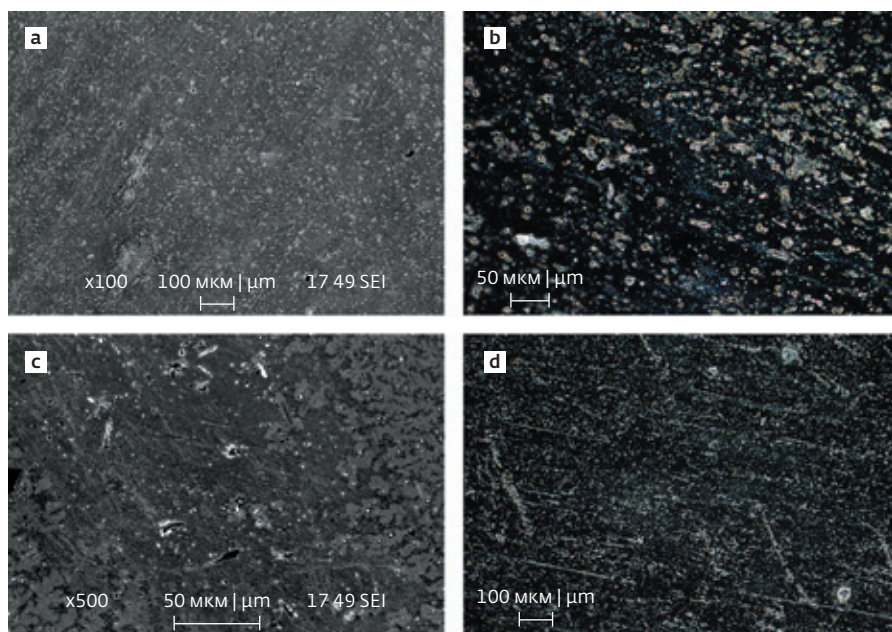


Рис.2. Фотографии поверхности образцов сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ , полученных с помощью СЭМ (а, с) и инвертированного микроскопа (темное поле) (b, d) в растворе 1 M  $H_2SO_4$ : а, b – крупнозернистое состояние; с, d – ультрамелкозернистое состояние  
Fig.2. Photographs of the surface of  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy samples obtained using SEM (a, c) and an inverted microscope (dark field) (b, d) in a solution of 1 M  $H_2SO_4$ : a, b – coarse-grained state; c, d – ultrafine-grained state

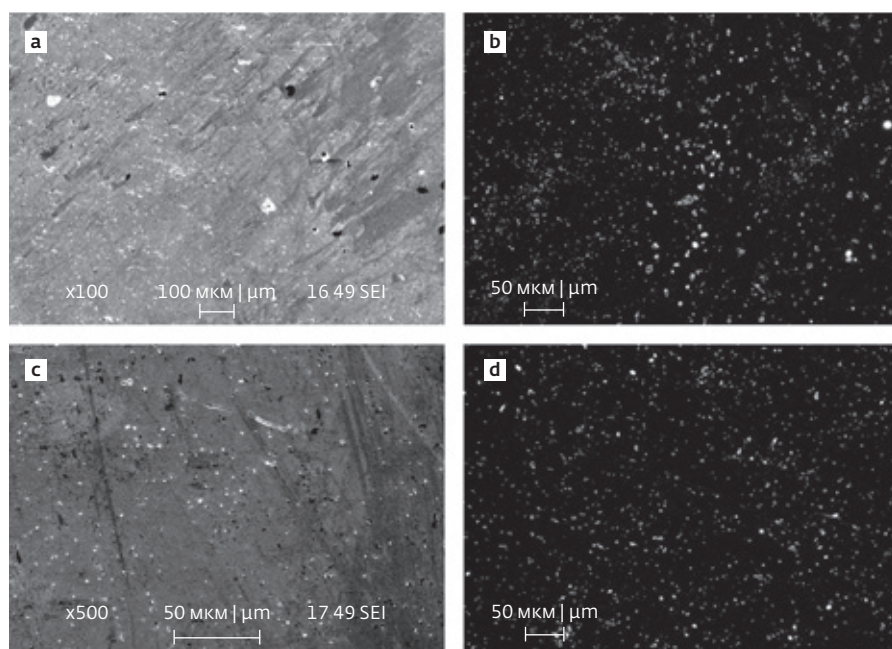


Рис.3. Фотографии поверхности образцов сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ , полученных с помощью СЭМ (а, с) и инвертированного микроскопа (темное поле) (b, d) в растворе 1 M HCl: а, b – крупнозернистое состояние; с, d – ультрамелкозернистое состояние

Fig.3. Photographs of the surface of  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy samples obtained using SEM (a, c) and an inverted microscope (dark field) (b, d) in 1 M HCl solution: a, b – coarse-grained state; c, d – ultrafine-grained state

больше, чем в крупнозернистом состоянии, в то же время они более равномерно распределены по поверхности (рис.3).

Исследования в 3% NaCl показали, что по сравнению с испытаниями в растворах кислот, наблюдается меньшее количество продуктов коррозии (рис.4). При этом в структуре сплава выделяются области различного контраста, области в ультрамелкозернистом состоянии имеют размер порядка  $200 \pm 20$  мкм (рис.4с), в крупнозернистом состоянии – около  $400 \pm 30$  мкм (рис.4а).

Исследования образцов после коррозионных испытаний в 5 M HCl на инвертированном микроскопе (рис.5b, c) позволили определить характер коррозионных повреждений. В случае крупнозернистого состояния наблюдаются глубокие питтинги, занимающие более 50% поверхности образца, в ультрамелкозернистом состоянии оценить структуру и поверхность не представляется возможным (поскольку растворение образцов произошло раньше окончания срока коррозионных испытаний). Исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии также позволили оценить средний размер и глубину ям питтинговой коррозии в крупнозернистом состоянии (рис.5а). Средний размер ям составляет около  $100 \pm 10$  мкм.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение значений скоростей коррозии в различных электролитах показало, что для сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  со структурой КЗ растворение в серной кислоте в 4,9 раза выше, чем в соляной в кислоте, для никелида титана с УМЗ-структурой – в 5,6 раз. Высокая активность никелида титана с УМЗ-структурой объясняется значительным

уменьшением размера зерен и большой протяженностью границ, а также высокой плотностью дислокаций по границам зерен, что в совокупности приводит к ускорению процессов растворения при взаимодействии с активацией внешнего носителя. Повышение концентрации раствора приводит к значительному ускорению процессов коррозии в сплаве  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  с большим содержанием Ni, в том числе до полного растворения образцов (5 М  $H_2SO_4$  – крупнозернистое, ультрамелкозернистое состояние; 5 М HCl – ультрамелкозернистое состояние). Выявлено, что растворы 1 М серной и соляной кислот после месячной выдержки не изменяются по цвету, и каких-либо выделений не обнаружено, в то время как растворы 5 М соляной и серной кислоты приобрели фиолетовую, а затем зеленую окраску, что обусловлено преимущественным выделением ионов титана (+4) и никеля (+2).

Процесс растворения сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  в растворах кислот при больших концентрациях идет по механизму питтингообразования, что подтверждают приведенные фотографии микроструктур.

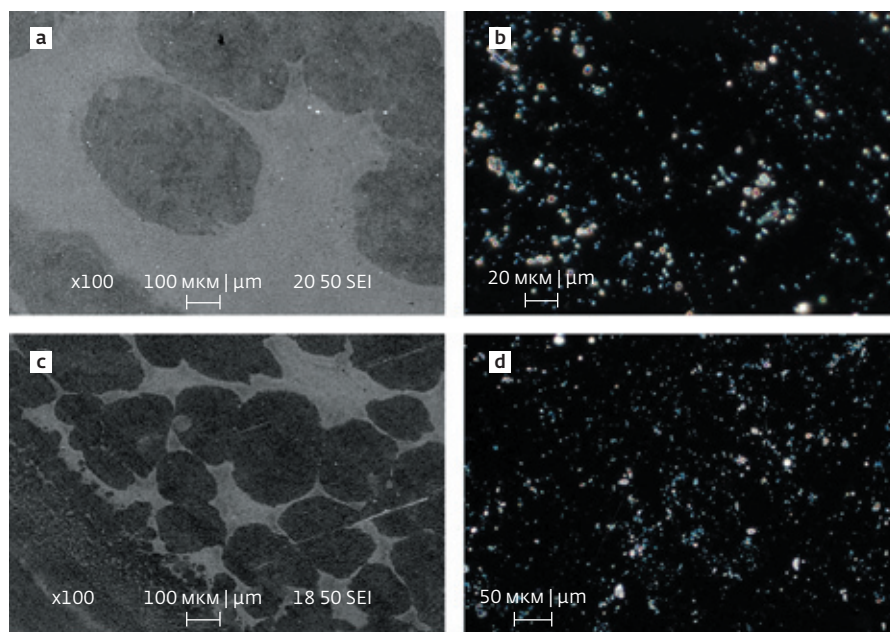


Рис.4. Фотографии поверхности образцов сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ , полученных с помощью СЭМ (а, с) и инвертированного микроскопа (темное поле) (b, d) в растворе 3% NaCl: а, b – крупнозернистое состояние; с, d – ультрамелкозернистое состояние

Fig.4. Photographs of the surface of  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy samples obtained using SEM (a, c) and an inverted microscope (dark field) (b, d) in a 3% NaCl solution: a, b – coarse-grained state; c, d – ultrafine-grained state

## ВЫВОДЫ

Исследования показали, что в ультрамелкозернистом состоянии коррозионное растворение происходит гораздо интенсивнее, чем в крупнозернистом

solution to 5 M HCl showed that the corrosion rate in the ultrafine grained state increased manifold, since after soaking in this solution the sample in the UFG state was dissolved completely compared to the sample in the CG state. Summarizing the data obtained, it can be concluded that in aggressive media the alloy with UFG structure corrodes at a higher rate than the alloy with CG structure due to the different concentration of structural defects and the significant difference in the extent of grain boundaries. Similar behaviour is observed in sulphuric acid at different concentrations. At all

values of sulphuric acid concentration, the corrosion rate of titanium nickelide with UFG structure is higher than that with CG structure. In 5 M sulphuric acid solution, the samples of ultra-fine grained alloy completely dissolved after 3 days of testing, while the samples in coarse grained state completely corroded by 15 days of testing. Thus the corrosion rate in the UFG state is several orders of magnitude higher than the corrosion rate in the CG state.

Figure 1 shows optical microscopy of the surface of  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy samples in the coarse-grained and ultrafine grained states.

Figure 2 shows the surface structures of coarse- and ultrafine-grained alloy specimens after corrosion testing in 1 M  $H_2SO_4$  solution. At this solution concentration no visible corrosion damage is observed, except for corrosion products in both coarse and ultrafine grained states on the surface of the samples.

Corrosion tests in 1 M HCl also do not result in damage to the specimens, accompanied by a slight loss of specimen mass. Corrosion products are observed on the surface; in the ultrafine grained state the volume fraction is higher than in the coarse

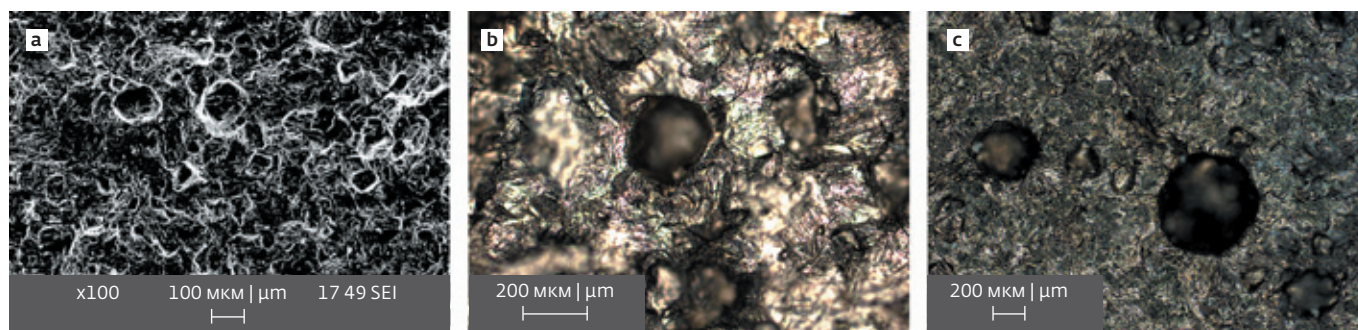


Рис.5. Фотографии поверхности образцов сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$ , полученных с помощью СЭМ (а) и инвертированного микроскопа (темное поле) (b, c) в растворе 5 М HCl в крупнозернистом состоянии

Fig.5. Photographs of the surface of  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy samples obtained using SEM (a) and an inverted microscope (dark field) (b, c) in a solution of 5 M HCl in a coarse-grained state

состоянии. Повышение концентрации растворов приводит к значительному повышению скорости коррозии, вплоть до полного растворения образцов. Процесс растворения сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  в растворах кислот при больших концентрациях идет по механизму питтингообразования.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-6202.2021.1.2).

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Otsuka K., Ren X. Prog. Mater. Sci. 50 511-678 (2005).

2. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape Memory Alloys: Fundamental, Modeling and Applications (Ecole de Technologie Supérieure, Quebec) 2003.
3. Kurdyumov G.V., Khandros L.G. Sov. Phys. Dokl. 66 211-214 (1949).
4. Christian J.W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys (Elsevier Science, Oxford) 2002.
5. Xie Z.L., Sundqvist B., Hanninen H., Pietikainen J. Acta Metall. Mater. 41 2283-2290 (1993).
6. Rubanik V.V., Klubovich V.V., Rubanik V.V. Jr., J. Phys. IV 112 249-251 (2003).
7. Belyaev S.P., Konopleva R.F., Nazarkin I.V., Razov A.I., Solovoi V.L., Chekanov V.A. Phys. Solid State 49, 1969-1972 (2007).

grained state, while some corrosion is more evenly distributed over the surface (see Fig.3).

Studies in 3% NaCl showed that, compared with tests in acid solutions, fewer corrosion products were observed (see Fig.4). Thus, in the alloy structure the areas of different contrast are distinguished, and areas in ultrafine-grained condition have the size of about  $200 \pm 20$  micrometers (Fig.4c), in the coarse-grained condition – about  $400 \pm 30$  microns (Fig.4a).

Examination of the samples after corrosion tests in 5 M HCl using an inverted microscope

(see Fig.5b, c) made it possible to determine the nature of the corrosion damage. In the coarse-grained state, deep pitting occupying more than 50% of the sample surface is observed, in the ultrafine-grained state the structure and surface cannot be evaluated (because dissolution of the samples occurred before the end of the corrosion tests). The scanning electron microscopy investigations also made it possible to estimate the average size and depth of the pitting pits in the coarse-grained state (Fig.5a). The average size of the pits is about  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ .

### DISCUSSION

Comparison of corrosion rates in various electrolytes has shown that for  $Ti_{49,1}Ni_{50,9}$  alloy with CG structure the dissolution rate in sulphuric acid is 4.9 times higher than that in hydrochloric acid, and for titanium nickelide with UFG structure it is 5.6 times higher. High activity of titanium nickelide with UFG structure is explained by the significant reduction in grain size and the large extent of boundaries as well as by the high density of dislocations on the grain boundaries, which together lead to accelerated dissolution processes in interaction with the activation of the external

8. Inoue K., Enami K., Yamaguchi Y., Ohoyama K., Morii Y., Matsuoka Y., Inoue K.J. Phys. Soc. Jpn. 69 3485–3488 (2000).
9. Meisner L.L. 2006 Corrosion properties of TiNi-TiAu quasi-binary cut alloys in biochemical solutions Physics and chemistry of material processing 1, 78–84.
10. Ustinskaya T.N. 1987 Composition, electrochemical and protective properties of anode films on the TiNi intermetallide Electrochemistry 23, 254–259.
11. Kossy G.G. 1978 Protection of metals 14(6) 662–666.
12. Stepanova T.P., 1978 Protection of metals 14(2) 169–171.
13. Deryagina O.G. 1980 Electrochemical behavior of anodically oxidized Ni-Ti alloys in sulfate solutions containing chlorine ions Electrochemistry 16(12) pp. 1828–1833.
14. Tan L. 2003. Corrosion and wear - corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation, Biomaterials 24, pp. 3931–3939.
15. Okazaki Y. 1998 Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Aland V Biomaterials 19, pp. 1197–1215.
16. Hofman A. 1996 Classes of materials used in medicine, Biomaterials Science, Academic Press, pp. 37–50.
17. Shabalovskaya S.A. 2002 Surface, corrosion and biocompatibility aspects of nitinol as an implant material, Bio-Medical materials and Engineering, 12, pp. 69–109.
18. Chenglong Liu, 2006. In vitro electrochemical corrosion behaviour of functionally graded diamond-like carbon coatings on biomedical Nitinol alloy Thin Solid Films, 496, pp. 457–462.
19. Shevchenko N., 2004 Studies of surface modified NiTi alloy Applied Surface Science 235, pp. 126–131.
20. Vandekerckhove R., 2004 Corrosion behaviour of a superelastic Ni-Ti alloys Materials Science and Engineering 378, pp. 532–536.
21. Denton M., 2005 Corrosion evaluation of wear tested nitinol wire Materials Science and Engineering 25, pp. 276–281.
22. Xiao Xu. 2004 Shock synthesis and characterization of nanostructured NITINOL alloy Materials Science and Engineering A, 384, pp. 194–201.
23. Primak O. 2005 Morphological characterization and vitro biocompatibility of a porous nickel-titanium alloy, Biomaterials, 26, pp. 5801–5807.
24. Churakova A.A., Gunderov D.V. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 28, (2015).
25. Churakova A.A., Gunderov D.V., Dmitriev S.V. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 49(6), 769, (2018).

*Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.*

carrier. Increasing the solution concentration leads to a significant acceleration of corrosion processes in  $\text{Ti}_{49,1}\text{Ni}_{50,9}$  alloy with high Ni content up to complete dissolution of samples (5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – coarse-grained, ultrafine grained state; 5 M HCl – ultrafine grained state). It was found that 1 M sulfuric acid and hydrochloric acid solutions after one month exposure did not change colour and did not show any precipitation, while 5 M hydrochloric acid and sulfuric acid solutions turned purple and then green, which is due to the predominant release of titanium ions (+4) and nickel ions (+2).

The process of dissolution of  $\text{Ti}_{49,1}\text{Ni}_{50,9}$  alloy in acid solutions at high concentrations follows the mechanism of pitting, which is confirmed by the above mentioned photos of microstructures.

### CONCLUSIONS

Studies have shown that corrosion dissolution is much more intense in the ultrafine grained state than in the coarse-grained state. Increasing the concentration of solutions leads to a significant growth of the corrosion rate, up to complete dissolution of samples. The dissolution process of  $\text{Ti}_{49,1}\text{Ni}_{50,9}$  alloy in

acid solutions at high concentrations follows the mechanism of pitting.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The research was supported by the Council for Grants of the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists – Candidates of Sciences (MK-6202.2021.1.2). ■

### Declaration of Competing Interest.

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.