MATERIALS.

TECHNOLOGIES.

DESIGN

УДК 669.018.91(04) P.A.C.S. 81.40.Np

DOI 10.54708/26587572_2022_441082

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CORROSION BEHAVIOR OF TINI ALLOYS WITH AUSTENITIC AND MARTENSITIC MICROSTRUCTURES

Anna Aleksandrovna Churakova^{1a}, Elina Maratovna Kayumova²

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

² Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov str. 1, Ufa, 450064, Russia

^a churakovaa_a@mail.ru

ABSTRACT

The work was devoted to the study of the corrosion behavior of TiNi alloys with the initial austenitic and martensitic structure in various states. In the course of the research, it was found that the rate of corrosion destruction of coarse-grained and ultrafine-grained $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ alloys was different: the coarse-grained alloy turned out to be less corrosion resistant than the ultrafine-grained one. X-ray phase analysis of TiNi alloys revealed that as a result of corrosion processes in an aqueous solution of NaCl and H_2SO_4 , the phase composition of TiNi alloys changes, accompanied by the formation of titanium nickelide hydride – $TiNiH_{1.4}$. In the ultrafine-grained state, the volume fraction of the formed hydride was higher than in the coarse-grained state. This is typical for both TiNi alloys; however, in the alloy with the initial martensitic structure, the volume fraction of TiNiH_{1.4} was higher than with the austenitic one.

KEYWORDS

Shape memory alloys; corrosion resistance; martensitic transformations; thermal effects; deformation; pitting corrosion; microstructure.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ ТІNІ С АУСТЕНИТНОЙ И МАРТЕНСИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

Анна Александровна Чуракова ¹а, Элина Маратовна Каюмова 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 государственный нефтяной технический университет, Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1

^a churakovaa_a@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена изучению коррозионного поведения сплавов TiNi с исходной аустенитной и мартенситной структурой в различных состояниях. В ходе исследований установлено, что скорость коррозионного разрушения крупнозернистого и ультрамелкозернистого сплавов

82 2022. T. 4, № 4(10)

Ti_{49,0}Ni_{51,0} различна: крупнозернистый сплав оказался менее коррозионностойким, по сравнению с ультрамелкозернистым. Рентгенофазовый анализ сплавов TiNi выявил, что в результате коррозионных процессов в водном растворе NaCl и H₂SO₄ происходит изменение фазового состава сплавов TiNi, сопровождающееся образованием гидрида никелида титана – TiNiH_{1,4}. В ультрамелкозернистом состоянии объемная доля образовавшегося гидрида выше, чем в крупнозернистом состоянии. Это характерно для обоих сплавов TiNi, однако в сплаве с исходной мартенситной структурой объемная доля TiNiH_{1,4} выше, чем с аустенитной.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Сплавы с памятью формы; коррозионная стойкость; мартенситные превращения; термические эффекты; деформация; питтинговая коррозия; микроструктура.

Введение

Мартенситные превращения, в том числе в сплавах системы TiNi, протекают с изменением объема фаз [1, 2]. Несмотря на то, что эти изменения минимальны, они, как и другие особенности превращений, приводят к повышенным напряжениям в межфазной области – на границах трансформирующихся фаз, что, в свою очередь, приводит к образованию и накоплению необратимых кристаллографических дефектов (например, дислокаций в аустенитной фазе) [2]. Накопление дефектов приводит к изменению температур превращения, образованию остаточного мартенсита, увеличению остаточных пластических деформаций при механоциклировании и т.д. [2]. Характеристики структурной и функциональной усталости, т.е. сохранение целостности материала при циклических нагрузках и стабильность их функциональных свойств, определяют возможность использования изделий с большим числом циклов превращений [2-11]. Большой размер эффекта, возможность контролировать температуры превращения путем частичной замены Ni или Ті другими элементами (такими как Си, Pd, Pt, Co, Fe, Hf, Nb), хорошие механические свойства и отличная биосовместимость в случае бинарного TiNi приводят к тому, что сплавы системы TiNi являются наиболее широко используемыми материалами с эффектами памяти формы и сверхэластичности [1, 2]. Несмотря на практически повсеместное использование бинарного TiNi для сверхэластичных имплантатов, эти сплавы проявляют недостаточную усталость при механоциклировании в области деформационного мартенситного превращения. Уже на первых циклах меняются температуры превращения, уменьшается сверхупругая деформация, накапливается остаточный мартенсит [2, 8]. Исследования показали, что при 10 млн циклов предел усталостной выносливости максимальная амплитуда деформации для сверхэластичного TiNi составляет от 0,4 до 0,6% (тогда как «суммарная деформация мартенситного превращения» за один цикл может достигать 8%) [11]. Следовательно, изделия из TiNi при использовании с большим числом циклов могут работать только в режиме «частичных превращений», что является основным недостатком сверхэластичных материалов на основе TiNi [5-7]. ИПД и последующий отжиг могут быть использованы для получения ультрамелкозернистых (УМЗ) и нанокристаллических (НК) образцов сплавов TiNi со значительно более высокими показателями данных характеристик [3, 4, 12]. Ряд исследований показывает, что сплавы на основе TiNi в УМЗ и НК состоянии проявляют повышенную стабильность [8, 9, 13]. Активные исследования по применению методов интенсивной пластической деформации сплавов ТіNi показали интересные результаты: равноканальное угловое прессование (РКУП) приводит к измельчению структуры до 300 нм [7-27], такая ультрамелкозернистая структура способствует хорошей теплопроводности, циклической

стабильности и высокому уровню механических свойств [25-27]. Для использования сплавов TiNi в качестве устройств, работающих в коррозионных средах, или в качестве материалов имплантатов, предъявляет к ним повышенные требования по коррозионной стойкости в различных средах. Результаты исследований коррозионных характеристик никелида титана противоречивы. Согласно некоторым исследованиям, никелид титана относится к легко корродируемым сплавам, в то время как другие данные показывают, что он устойчив к ней, сравнивая его антикоррозионные свойства с чистым титаном [28–33]. В работе [28] описаны электрохимическое поведение и коррозионная стойкость сплава TiNi. В данной работе исследованы состав, толщина, структура и электрические свойства анодных пленок в зависимости от времени их формирования в активной среде. Полученные зависимости позволили описать процесс анодного растворения никелида титана в рамках модели селективного растворения одного из компонентов сплава с одновременным окислением второго компонента. Изучение профилей распределения элементов по глубине анодной пленки показало, что градиент концентрации ионов титана и никеля направлен к поверхности, а градиент концентрации кислорода – в противоположном направлении. Потенциодинамические измерения, проведенные в работах [29, 30], показали, что оба компонента сплавов никелида титана пассивируются в серной кислоте. Поляризационные кривые, снятые в речной воде состава (мг/л: NaHCO₃ - 300, $CaCl_{2} - 50, MgSO_{4} - 50), свидетельствуют$ о том, что на чистом титане возможно лишь слабое и кратковременное выделение кислорода при потенциале 1,6 В [30], то оно подавляется параллельно протекающему анодному окислению титана, что приводит к утолщению оксидной пленки. Напротив, никель из-за наличия в речной воде хлоридов плохо поддается пассивации и при потенциале 0,4-0,5 В подвергается точечной коррозии.

Никель вносит значительный вклад в увеличение электронной проводимости пленок, образующихся на его сплавах с титаном. Защита никелида титана от коррозии, особенно локальной коррозии, обусловлена наличием на его поверхности наружного слоя пленки оксидов титана, причем чем плотнее и однороднее по структуре и фазовому составу оксидный слой, тем выше коррозионная стойкость никелида титана и тем ближе он по коррозионным свойствам к титану и сплавам на его основе [28]. Электронографическим анализом установлено, что оксиды титана и никеля в анодной пленке существуют в виде отдельных фаз, а не в виде сложного оксида титана – никеля. Установлено, что структура оксида титана при низких потенциалах близка к анатазу, а при высоких – к рутилу. В литературе отсутствуют систематические исследования коррозии сплавов ТіNi различной структуры; сходства и различия коррозионных свойств никелида титана в аустенитном и мартенситном состояниях с разной микроструктурой не выявлено. Таким образом, отсутствуют исследования влияния деформационно-термического воздействия на коррозионные и электрохимические свойства никелида титана с различной микроструктурой в мартенситном и аустенитном состояниях. Рекомендации по повышению коррозионной стойкости никелида титана отсутствуют.

1. Материал и методы

В качестве материалов исследования были выбраны двухкомпонентные сплавы системы TiNi: сплав Ti_{49,0}Ni_{51,0}, имеющий структуру B2 аустенита при комнатной температуре с ОЦК решеткой типа CsCl, и сплав Ti_{50,0}Ni_{50,0}, имеющий решетку B19' мартенсита орторомбическую моноклинно искаженную при комнатной температуре. Для формирования твердого раствора на основе фазы TiNi и исключения предыстории получения материала проводилась закалка сплава из области гомогенности (от 800 °C 1 час) в воду. После закалки образцы деформировали методом равноканального углового прессования по режиму В с числом проходов n = 6 при $T = 450^{\circ}$ С. Для выявления микроструктуры исходного никелида титана использовали травитель следующего состава: 60% H₂O + 35% HNO₃ + 5% HF. Структурные исследования образцов после коррозионных испытаний проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6490LV. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием SE-детектора. Параметры электрохимической коррозии определяли с помощью универсального потенциостата-гальваностата P-2X «Элинс» в режиме линейной развертки потенциала со скоростью 100 мВ/с в водном растворе NaCl и H₂SO₄ в электрохимической ячейке с разделением рабочего электрод и электрод сравнения электролитическим ключом. В качестве электрода сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод ЭСр10101, а в качестве вспомогательного - стальной стержень. Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV.

2. Результаты исследования

На рис. 1 представлены фотографии структуры исследуемых сплавов в крупнозернистом состоянии до коррозионных испытаний. Средний размер зерна в сплаве с аустенитной структурой равен 80±5 мкм, в сплаве с мартенситной структурой -115±7 мкм. На рис. 2 представлена структура образцов сплава TiNi после контакта с агрессивной средой – раствором NaCl и H₂SO₄, полученная с помощью оптического микроскопа. Наблюдается значительная степень коррозии образцов Ti_{49.0}Ni_{51.0} в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях (рис. 2, a, δ). В крупнозернистом состоянии в сплаве Ti_{50.0}Ni_{50.0} значительных коррозионных повреждений не наблюдается; продукты коррозии хорошо видны на поверхности образцов. В ультрамелкозернистом состоянии наблюдаются значительные коррозионные повреждения в виде питтингов, размер которых составляет несколько микрометров (рис. 2, в, г).



Рис. 1. Фотографии структуры образцов сплава $Ti_{49,0}Ni_{51,0}(a)$ и сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}(b)$ до коррозионных испытаний в крупнозернистом состоянии

Fig. 1. Photographs of the structure of samples of the $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ alloy (*a*) and the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy (*b*) before corrosion tests in the coarse-grained state



Рис. 2. Фотографии поверхности образцов сплава Ti_{49,0}Ni_{51,0} (*a*, б) и сплава Ti_{50,0}Ni_{50,0} (*в*, г) после коррозионных испытаний: *а*, *в* – крупнозернистое состояние, б, г – ультрамелкозернистое состояние

Fig. 2. Surface photos of $\text{Ti}_{49.0}\text{Ni}_{51.0}(a, \delta)$ and $\text{Ti}_{50.0}\text{Ni}_{50.0}$ alloy (B, Γ) samples after corrosion tests: a, e - coarse-grained state; δ , e - ultrafine-grained state

На разных участках поверхности образца в крупнозернистом состоянии сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ имеются незначительные коррозионные повреждения образца, протекающие неравномерно. На поверхности образца наблюдаются питтинговые повреждения и продукты коррозии в виде контрастных хлопьев (рис. 3, *a*). В ультрамелкозернистом состоянии при съемке на сканирующем электронном микроскопе с большими увеличениями наблюдается достаточно большая глубина ямок питтингов (рис. 3, *б*, *в*). Исследования в сплаве $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ для выявления характера коррозионных повреждений проводились

с помощью инвертированного микроскопа. На поверхности крупнозернистого сплава видны глубокие ямки, занимающие более 50% всей поверхности образца (рис. 3, e). В то время как, судя по изображениям микроструктуры, полученным с помощью инвертированного микроскопа (рис. 3, d), на поверхности образца в ультрамелкозернистом состоянии наблюдаются равномерные, незначительные результаты воздействия агрессивной среды на сплав Ti_{49,0}Ni_{51,0}. При взаимодействии ультрамелкозернистого сплава сагрессивной средой процесс коррозии протекает без значительных повреждений образца.



Рис. 3. Фотографии поверхности образцов Ti_{49,0}Ni_{51,0} после коррозионных испытаний: *а – крупнозернистое состояние; б – ультрамелкозернистое состояние (инвертированный микроскоп); образцов* $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ после коррозионных испытаний

Fig. 3. Surface photos of $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ samples after corrosion tests: *a* – *coarse-grained state*; δ – *ultrafine-grained state (inverted microscope)*; of $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ samples after

2022. Vol. 4, No. 4(10) 87

Для исследования глубины коррозионного слоя была проведена оптическая металлография поверхности торцов образцов сплавов в различных состояниях (рис. 4). Глубина повреждений в сплаве $Ti_{49,0}Ni_{51,0}$ в крупнозернистом состоянии составляет около 400 мкм, в то время как в ультрамелкозернистом состоянии изменения формы и толщины образцов не наблюдается. Аналогичные исследования для сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ показали практически отсутствие изменений в крупнозернистом состоянии и глубину коррозионных повреждений в 30 мкм для ультрамелкозернистого состояния.

В ходе гравиметрических исследований установлено, что сплав Ti_{49,0}Ni_{51,0} в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях имеет разную скорость коррозионного разрушения. Так, для КЗ-сплава средняя скорость коррозии Vcp = 4,46 г/м²*ч, а для УМЗ образца Vcp = 0,039 г/м²*ч. Таким образом, скорость коррозионного процесса для крупнозернистого сплава Ti_{49.0}Ni_{51.0} почти в 114 раз выше, чем для ультрамелкозернистого состояния. Скорость коррозии, рассчитанная по гравиметрическим данным в сплаве Ті₅₀₀Ni₅₀₀, составляет Vcp = 0,015 г/ м²*ч для КЗ-состояния и Vcp = 5,41 г/м²*ч для УМЗ-состояния. Таким образом, скорость коррозии в ультрамелкозернистом состоянии значительно выше, чем в крупнозернистом, что можно объяснить большей плотностью дефектов и фазовой составляющей. Однако коррозионные показатели могут быть несколько завышены, что требует дополнительных исследований.



Рис. 4. Фотографии поверхности образцов сплавов Ti_{49,0}Ni_{51,0} (*a*, *b*) и Ti_{50,0}Ni_{50,0} (*b*, *c*) после коррозионных испытаний: *a*, *b* – *крупнозернистое состояние; б*, *c* – *ультрамелкозернистое состояние* после коррозионных испытаний (съемка торца образца)

Fig. 4. Photographs of the surface of samples of alloys $\text{Ti}_{49.0}\text{Ni}_{51.0}(a, \delta)$ and $\text{Ti}_{50.0}\text{Ni}_{50.0}(b, c)$ after corrosion tests: *a*, *b* – *coarse-grained state;* δ , *c* – *ultrafine-grained state after corrosion tests (shooting the butt of sample)*

Для анализа столь существенных различий в коррозионном поведении сплавов TiNi с разной микроструктурой был проведен рентгенофазовый анализ. Исследование выявило наличие крупной фракции гидрида TiNiH₁₄ после коррозионных испытаний в крупнозернистом состоянии в сплаве Ті₄₀₀Ni₅₁₀. В ультрамелкозернистом состоянии наблюдается только фаза TiNi. Данные рентгенофазового анализа сплава Ti₄₉₀Ni₅₁₀ после коррозионных испытаний в КЗ и УМЗ состояниях представлены в виде рентгенограммы (рис. 5, а). Аналогичные исследования на сплаве Ti_{50.0}Ni_{50.0} показали, что высокая доля фазы TiNiH14 наблюдается в ультрамелкозернистом состоянии по сравнению с объемной долей этой фазы в крупнозернистом состоянии (рис. 5, δ).

Согласно данным, полученным с помощью рентгенофазового анализа, в исходном состоянии, до проведения коррозионных испытаний, в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состоянии сплав TiNi в значительной степени представлял собой аустенит, а незначительную часть мартенсита и также наблюдается фаза Ti₂Ni. После коррозионных испытаний в крупнозернистом состоянии наблюдаются 3 фазы: аустенитная, мартенситная и R-фаза. В ультрамелкозернистом состоянии также наблюдаются 3 фазы, все они соответствуют матрице TiNi, увеличилась объемная доля аустенитной фазы при незначительном уменьшении мартенситной фазы В19' и образовании R-мартенсита. Образование гидрида TiNi – TiNiH₁₄, вероятно, связано с большой долей фазы Ті, Ni в исходном крупнозернистом состоянии, наиболее склонной к образованию гидридов TiNi. В то время как более низкое содержание этой фазы в ультрамелкозернистом состоянии способствует образованию R-мартенсита и продуктов коррозии в основное время. Также в крупнозернистом образце до коррозионных исследований аустенит составляет 80,8%, а в ультрамелкозернистом состоянии объемная доля аустенита составляет 89,2%. Как известно, сплав в аустенитном состоянии более устойчив к коррозии, так как имеет меньшее количество дефектов по сравнению с мартенситным состоянием. Анализируя в совокупности полученные данные о влиянии структурного состояния сплава и размера зерна, можно предположить, что аустенитная структура покрыта пассивирующими пленками для TiNi в УМЗ состоянии.



Рис. 5. Рентгенограммы образцов сплавов $Ti_{49,0}Ni_{51,0}(a)$ и $Ti_{50,0}Ni_{50,0}(\delta)$ после коррозионных испытаний

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{49.0}\text{Ni}_{51.0}(a)$ and $\text{Ti}_{50.0}\text{Ni}_{50.0}(\delta)$ alloys samples after corrosion tests

Образование гидрида TiNi обусловлено более высокой долей фазы Ti_2Ni в исходном ультрамелкозернистом состоянии по сравнению с крупнозернистым состоянием. Вероятно, это связано с тем, что коррозия в ультрамелкозернистом состоянии протекает более активно и с образованием язв. Кроме того, 5,3% фазы Ti_3Ni_3O наблюдается в ультрамелкозернистом состоянии, тогда как в крупнозернистом состоянии эта фаза не обнаружена. Также происходит перераспределение фазы матрицы TiNi в ультрамелкозернистом состоянии с большей долей мартенситной фазы.

На рис. 6 представлены поляризационные кривые сплавов TiNi в водном растворе NaCl и H₂SO₄ в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях. По данным электрохимических испытаний были рассчитаны скорости коррозии для исследуемых сплавов.



Рис. 6. Поляризационные кривые сплавов $Ti_{50,0}Ni_{50,0}(a, \delta)$ и $Ti_{49,0}Ni_{51,0}(a, c)$ и в растворе NaCl и H_2SO_4 в крупнозернистом (*a*, *b*) и ультрамелкозернистом (*б*, *c*) состояниях

Fig. 6. Polarization curves of $\text{Ti}_{50.0}\text{Ni}_{50.0}(a, \delta)$ and $\text{Ti}_{49.0}\text{Ni}_{51.0}(e, c)$ alloys and in NaCl and H_2SO_4 solution in coarse-grained (a, e) and ultrafine-grained (δ, c) states

Выводы

В крупнозернистом сплаве Ti_{50.0}Ni_{50.0} значительных коррозионных повреждений не наблюдается; продукты коррозии хорошо видны в темном поле, снятом с помощью инвертированного микроскопа. В ультрамелкозернистом состоянии наблюдаются значительные коррозионные повреждения в виде питтингов, размер которых составляет несколько микрометров. Исследования сплава Ti₄₉₀Ni₅₁₀ в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях показали, что скорость коррозионного разрушения в крупнозернистом сплаве более чем в 114 раз выше, чем в ультрамелкозернистом. На фотографиях поверхности микроструктуры крупнозернистого образца наблюдаются коррозионные разрушения - глубокие повреждения разного диаметра и глубины, располагающиеся по всей поверхности сплава. На изображениях микроструктуры ультрамелкозернистого сплава видны незначительные эффекты после проведенных коррозионных испытаний, которые не повлияли на целостность образца. Рентгенофазовый анализ сплавов TiNi выявил, что в результате коррозионных процессов происходит изменение фазового состава сплава, сопровождающееся образованием гидрида TiNi – TiNiH₁₄. В ультрамелкозернистом состоянии объемная доля образовавшегося гидрида выше, чем в крупнозернистом.

Благодарности / Acknowledgments

Работа поддержана Советом по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-6202.2021.1.2).

This work was supported by the Council for Grants of the President of the Russian Federation for State Support of Young Russian Scientists – Candidates of Science (MK-6202.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Montreal: Ecole de technologie superieure (ETS). Canada: Universite du Quebec, 2003. 851 p.

2. Valiev R. Z., Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014. 456 p. DOI: 10.1002/9781118742679.

3. Valiev R. Z., Aleksandrov I. V. Bulk nanostructured metallic materials: preparation, structure and properties. M.: Akademkniga, 2007. 398 p.

4. Pushin V. G., Stolyarov V. V., Gunderov D. V., Valiev R. Z., Lowe T. C., Zhu Y. T. Nanostructured TiNibased shape memory alloys processed by severe plastic deformation // Mater. Sci and Eng. A. 2005. V. 410–411. P. 386–389. DOI: 10.1016/j.msea.2005.08.071.

5. Gunderov D., Lukyanov A., Prokofiev E., Pushin V. Mechanical properties of the nanocrystalline $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ alloy, produced by high pressure torsion // Eur. Phys. J. 2008. V. 158. P. 53–58. DOI: 10.1140/epjst/ e2008-00653-7.

6. Stolyarov V. V., Prokofiev E. A., Prokoshkin S. D., Dobatkin S. V., Trubitsyna I. B., Khmelevskaya I. Yu., Pushin V. G., Valiev R. Z. Structural features, mechanical properties and the shape memory effect in TiNi alloys obtained by equal-channel angular pressing // Physics of metals and metallurgy. 2005. V. 100, No. 6. P. 91–102.

7. Churakova A. A., Gunderov D. V., Lukyanov A., Nollmann N. Transformation of the TiNi Alloy microstructure and the Mechanical Properties Caused by Repeated B2-B19' Martensitic Transformations // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2015. V. 28, Iss. 10. P. 1230–1237. DOI: 10.1007/s40195-015-0317-6.

8. Tong Y. X., Guo B., Chen F., Tian B., Li L., Zheng Y. F., Prokofiev E. A., Gunderov D. V., Valiev R. Z. Thermal cycling stability of ultrafine-grained TiNi shape memory alloys processed by equal channel angular pressing // Scripta Materialia. 2012. V. 67, Iss. 1. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.03.005.

9. Song Y., Chen X., Dabade V., Shield T. W., James R. D. Enhanced reversibility and unusual microstructure of a phase-transforming material // Nature. 2013. V. 502. P. 85–88. DOI: 10.1038/nature12532.

10. Chluba C., Ge W., Lima de Miranda R., Strobel J., Kienle L., Quandt E., Wuttig M. Ultralow-fatigue shape memory alloy films // Science. 2015. V. 348, No. 6238. P. 1004–1007. DOI: 10.1126/science.1261164.

11. Valiev R. Z., Pushin V. G., Gunderov D. V., Popov A. G. The use of severe deformations to obtain bulk nanocrystalline materials from amorphous

alloys // Dokl. RAN. 2004. V. 398, No. 1. P. 54–56. DOI: 10.1134/1.1810577.

12. Tong Y., Liu Y. Effect of precipitation on two-way shape memory effect of melt-spun Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ ribbon // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 120, Iss. 1. P. 221–224. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.10.051.

13. Gunderov D. V., Pushin V.G., Valiev R. Z., Valiev E. Z. Structural and phase transformations in an amorphous rapidly quenched Ti–Ni–Cu alloy subjected to severe plastic deformation and heat treatment // Deformation and destruction of materials. 2006. No. 4. P. 22–25.

14. Melton K. N., Simpson J., Duerig T. W. A new wide hysteresis NiTi based SMA and its applications // Proceedings of the 1st international conference on martensitic transformations, ICOMAT, 1986. P. 1053–1058.

15. Zhao L. C., Duerig T. W., Justi S., Melton K. N., Proft J. L., Yu W, Wayman C. M. The study of niobiumrich precipitations in a NiTiNb shape memory alloy // Scr. Met. Mater. 1990. V. 24, Iss. 2. P. 221–225. DOI: 10.1016/0956-716X(90)90245-C.

16. Zhang C. S., Zhao L. C., Duerig T. W., Wayman C. M. Effects of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a Ni47Ti44Nb9 alloy // Scr. Met. Mater. 1990. V. 24 (9). P. 1807–1812. DOI: 10.1016/0956-716x(90)90550-z.

17. Zhang C. S., Wang Y. Q., Cai W., Zhao L. C. The study of constitutional phases in a Ni47Ti44Nb9 shape memory alloy // Mater. Chem. Phys. 1991. V. 28. P. 43–50.

18. Piao M., Miyazaki S., Otsuka K. Characteristics of deformation and transformation in Ti44Ni47Nb9 shape memory alloy // Mater. Trans. JIM. 1992. V. 33, Iss. 4. P. 346–353. DOI: 10.2320/matertrans1989.33.346.

19. Sui J. H., Gao Z. Y., Li Y. F., Zhang Z. G., Cai W. A study on NiTiNbCo shape memory alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 508, No. 1–2. P. 33–36. DOI: 10.1016/j. msea.2009.01.018.

20. Chen Y., Jiang H. C., Rong L. J., Xiao L., Zhao X. Q. Mechanical behavior in NiTiNb shape memory alloys with low Nb content // Intermetallics. 2001. V. 19, Iss. 2. P. 217–220. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.08.011.

21. Pushin V. G., Stolyarov V. V., Valiev R. Z., Kourov N. I., Kuranova N. N., Prokofiev E. A., Yurchenko L. I. Features of structure and phase transformations in shape memory TiNi-based alloys after severe plastic deformation // Ann Chim. Sci. Mat. 2002. V. 27, No. 3. P. 77–88.

22. Churakova A. A., Gunderov D. V., Dmitriev S. V. Microstructure transformation and physical and mechanical properties of ultrafine-grained and nanocrystalline TiNi alloys in multiple martensitic transformations B2-B19' // Materialwissenschaft Werkstofftechnik. 2018. V. 49, Iss. 6. P. 769–778. DOI: 10.1002/mawe.201700179.

23. Prokoshkin S. D., Khmelevskaya I. Yu., Dobatkin S. V., Trubitsyna I. B., Tatyanin E. V., Stolyarov V. V., Prokofiev E. A. Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed TieNi based shape memory alloys // Acta Mater. 2005. V. 53, Iss. 9. P. 2703–2714. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.02.032.

24. Kockar B., Karaman I., Kim J. I., Chumlyakov Y. A method to enhance cyclic reversibility of NiTiHf high temperature shape memory alloys // Scr. Mater. 2006. V. 54, Iss. 12. P. 2203–2208. DOI: 10.1016/j. scriptamat.2006.02.029.

25. Kockar B., Karaman I., Kim J. I., Chumlyakov Y. I., Sharp J, Yu C.-J. Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy // Acta Mater. 2008. V. 56, Iss. 14. P. 3630–3646. DOI: 10.1016/j. actamat.2008.04.001.

26. Jones N. G., Dye D. Martensite evolution in a NiTi shape memory alloy when thermal cycling under an applied load // Intermetallics. 2011. V. 19, Iss. 10. P. 1348–1358. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.03.032.

27. 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.

28. Kossy G. G., Trusov G. N., Goncharenko B. A., Mikheev V. S. Corrosion-electrochemical characteristics of titanium intermetallic compounds with nickel in acidic solutions // Protection of metals. 1987. V. 14, Iss. 6. P. 662–666.

29. 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.

30. 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.

31. 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.

32. Okazaki Y., Rao S., Ito Y., Tateishic 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.