



Получено: 20.11.2023 г. | Принято: 29.11.2023 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.1.56.70>

Научная статья

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУР МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ TiNi С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

А.А.Чуракова^{1, 2}, к.ф.-м.н., науч. сотр., ORCID: 0000-0001-9867-6997 / churakovaa_a@mail.ru
Э.И.Исхакова^{1, 2}, лаборант-исследователь, ORCID: 0009-0001-0907-6146

Аннотация. В представленной статье проведены исследования влияния многократных мартенситных превращений B2-B19' на структуру и температуры превращений в различных структурных состояниях сплава TiNi. Показано, что в крупнозернистом, ультрамелкозернистом и нанокристаллическом сплаве TiNi происходят последовательные изменения в микроструктуре и температурах фазовых переходов, при увеличении числа термоциклов до $n=100$ с быстрым нагревом и быстрым охлаждением до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температуры превращений в ультрамелкозернистом состоянии $\text{Ti}_{49.15}\text{Ni}_{50.85}$ более устойчивы к термоциклированию (ТЦ), чем в крупнозернистом состоянии. Обнаружено образование нанодвойников мартенсита в наноструктурном состоянии после многократных термоциклов.

Ключевые слова: мартенситные превращения, крупнозернистые, ультрамелкозернистые и нанокристаллические сплавы, термоциклы, нанодвойники

Для цитирования: А.А. Чуракова, Э.И. Исхакова. Анализ изменения микроструктуры и температур мартенситных превращений в сплаве TiNi с различной структурой. НАНОИНДУСТРИЯ. 2024. Т. 17. № 1. С. 56–70. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.1.56.70>.

Received: 20.11.2023 | Accepted: 29.11.2023 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.1.56.70>

Original paper

ANALYSIS OF CHANGES IN MICROSTRUCTURE AND TEMPERATURES OF MARTENSITIC TRANSFORMATIONS IN TiNi ALLOY WITH DIFFERENT STRUCTURES

A.A.Churakova^{1, 2}, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Researcher, ORCID: 0000-0001-9867-6997
E.I.Iskhakova^{1, 2}, Research Assistant, ORCID: 0009-0001-0907-6146

Abstract. In the presented article studies were carried out of the influence of multiple martensitic transformations B2-B19' on the structure and temperatures of transformations in different structural states of the TiNi alloy. It is shown that in coarse-grained, ultrafine-grained and nanocrystalline TiNi alloys, consistent changes occur in the microstructure and temperatures of phase transformations, with an increase in the number of thermal cycles to $n=100$ with rapid heating and rapid cooling to $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Transformation temperatures in the ultrafine-grained $\text{Ti}_{49.15}\text{Ni}_{50.85}$ state are more resistant to thermal cycling (TC) than in the coarse-grained state. The formation of martensite nanotwins in the nanostructural state after multiple thermal cycles was discovered.

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

² Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия / Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia



Keywords: martensitic transformations, coarse-grained, ultrafine-grained and nanocrystalline alloys, thermal cycles, nanotwins

For citation: A.A. Churakova, E.I. Iskhakova. Analysis of changes in microstructure and temperatures of martensitic transformations in TiNi alloy with different structures. NANOINDUSTRY. 2024. V. 17. No. 1. PP. 56-70. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.1.56.70>.

ВВЕДЕНИЕ

Титан-никелевые сплавы (TiNi) являются функциональными материалами с эффектом памяти формы, вызванным мартенситными превращениями, которые происходят в диапазоне комнатных температур [1-4]. Эти сплавы широко используются в медицине и инженерии. Известно, что мартенситные превращения в процессе нагрева и охлаждения приводят к образованию дислокаций в кристаллической решетке. Понимание влияния многократных циклов термоциклирования на структуру и свойства сплавов TiNi имеет большое значение. Фазовое упрочнение, связанное с накоплением дислокаций во время мартенситных превращений, является важным фактором в этих сплавах, но неоднозначно в случае обратимого движения границ мартенсита. Использование термоциклирования (ТЦ) для увеличения предела текучести не является способом для сплавов TiNi, тогда как применение механического и термоциклирования позволяет повысить эффект памяти формы для особых приложений [8-10]. Формирование ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры (с размером зерна менее 1 мкм и менее 100 нм соответственно) методами интенсивной пластической деформации является эффективным способом повышения прочности и других физико-механических свойств сплавов TiNi [11-16]. Ультрамелкозернистые и нанокристаллические материалы обладают повышенной площадью межзеренных границ, что приводит к повышению предела текучести и прочности [11]. Значение предела текучести в сплавах TiNi определяет реактивное напряжение и ресурс сверхэластичности, которые являются важными характеристиками эффекта памяти формы. Влияние размера зерна аустенитной B2 фазы и, следовательно, границ зерен на процессы генерации дислокаций во время мартенситных превращений в ультрамелкозернистых и нанокристаллических сплавах TiNi до сих пор является предметом исследования. Повышенная плотность границ зерен может способствовать интенсификации дислокаций во время термоциклирования, так как вероятность

генерации дислокаций на границе кристаллической решетки выше, чем в объеме кристаллической решетки. Таким образом, термоциклирование может более эффективно увеличивать предел текучести (σ_T) сплавов TiNi. Однако ультрамелкозернистые и нанокристаллические материалы характеризуются повышенным пределом текучести, что затрудняет генерацию дислокаций, вызванных внутренними напряжениями во время термоциклирования. Исследование влияния ультрамелкозернистой структуры сплавов TiNi на фазовое упрочнение требует дополнительных исследований. Существует значительное количество работ, посвященных влиянию термоциклирования на структуру и свойства крупнозернистых (КЗ) сплавов TiNi [10,17-19]. Исследования влияния термоциклирования на ультрамелкозернистые и нанокристаллические сплавы были проведены в ограниченном объеме и в основном касались изменений температур мартенситных превращений и эффекта памяти формы во время термоциклирования [19-24]. В то же время, эволюция механических свойств и структуры была практически не исследована. В отличие от других материалов с мартенситными превращениями, превращения в TiNi происходят при комнатных температурах, поэтому термоциклирование не вызывает значительной релаксации ультрамелкозернистых и нанокристаллических структур. Это делает сплавы TiNi уникальными объектами для изучения влияния границ зерен на генерацию дислокаций во время мартенситных превращений. Важно исследовать влияние ультрамелкозернистой структуры сплавов TiNi на их структуру и свойства во время термоциклирования, а также роль границ зерен в генерации дислокаций в аустенитной B2 фазе во время мартенситных превращений, и возможность использования термоциклирования для повышения механических и функциональных свойств ультрамелкозернистых и нанокристаллических сплавов TiNi.

Одним из основных факторов, которые улучшают характеристики сплавов TiNi в процессе термоциклирования, является увеличение плотности дефектов, которые генерируют



внутренние напряжения. Это изменение кинетики фазовых превращений и характеристических температур превращений в сплавах TiNi [5, 25, 26–35]. Превращение TiNi из B2 в B19' характеризуется несовместимостью деформаций решетки [26], что приводит к возникновению локальных напряжений на границе фаз. Релаксация напряжений ведет к накоплению пластической деформации и необратимым изменениям кинетики мартенситных превращений в каждом термоцикле. Результаты предыдущих исследований показывают, что с увеличением числа термоциклов диапазон температур мартенситных превращений смещается к более низким значениям. Это изменение температуры связано с микропластическими деформациями, вызванными формированием больших полей напряжений пластинами мартенсита в процессе термоциклирования. Измерения с использованием просвечивающей электронной микроскопии подтверждают увеличение плотности дислокаций в образцах TiNi после термоциклирования. В некоторых случаях термоциклирование через диапазон мартенситных превращений приводит к изменениям в стадийности превращений. Превращение B2→B19' в сплаве $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ при охлаждении после нескольких термоциклов становится многоступенчатым, включающим промежуточную R фазу. Результаты просвечивающей электронной микроскопии подтверждают образование промежуточной R фазы при многократных мартенситных превращениях. Изменения в стадиях превращений сплава TiNi подтверждаются результатами дифференциальной сканирующей калориметрии, показывающими, что с увеличением числа циклов прямое превращение из B2 в B19' происходит как напрямую в мартенсит B19', так и через промежуточную R фазу. Однако изучение сплавов, подвергнутых предварительной деформации и содержащих большое количество Ni, показывает, что термоциклирование не влияет на кинетику превращений и накопление дефектов. В таких сплавах превращение R сопровождается малым искажением решетки, и образование мартенсита происходит упруго. Согласно исследованиям, термоциклирование также увеличивает предел прочности и коэффициент упрочнения сплавов TiNi. Температура начала мартенситного превращения смещается к более низким значениям с увеличением числа термоциклов, но в сплавах с высоким содержанием никеля значительных изменений температуры не наблюдается. Характеристики фазового

упрочнения изменяются монотонно с увеличением числа циклов и приближаются к насыщению на 20–30 циклах. В дальнейшем циклировании не только температура превращения, но и другие точки мартенсита остаются неизменными. Таким образом, с увеличением числа циклов наблюдается эффект стабилизации гистерезисной петли. В работе [17–19] описано термоциклическая "тренировка" сплавов TiNi для улучшения эффекта памяти формы. Образование вариантов мартенсита происходит упруго в половине температурного диапазона полного превращения, а пластическая деформация происходит только в последней четверти этого диапазона. Наконец, анализ опубликованных результатов позволяет сделать вывод, что в процессе термоциклирования сплавов TiNi как в свободном состоянии, так и под нагрузкой, поля напряжений, созданные пластинами мартенсита, приводят к микропластической деформации, которая, в свою очередь, увеличивает плотность дислокаций. Локальные поля напряжений, образующиеся вокруг дефектов кристаллической структуры, влияют на характеристические температуры и кинетику мартенситных превращений, а также на деформационные эффекты и механические свойства сплавов TiNi. Накопление необратимой деформации происходит в процессе термоциклирования под нагрузкой. Однако остается нерешенным, как накапливается фазовое упрочнение или, другими словами, пластическая деформация. Этот вопрос значим для понимания процессов накопления деформации в различных сплавах, как во время прямых, так и обратных превращений. Например, авторы эксперимента, проведенного в работе [47], предлагают, что пластическая деформация накапливается во время обратного перехода, основываясь на исследовании сплава $Ti_{50}Ni_{42}Cu_8$ при нагрузке 100 МПа. Лью и МакКормик [48] утверждают, что накопление дефектов возможно как во время прямых, так и во время обратных мартенситных превращений, и это зависит от различных факторов, таких как термическая обработка, внешняя нагрузка и тип превращения. В [49] отмечается, что процесс накопления пластической деформации может отличаться для разных сплавов, в зависимости от их предварительной термомеханической обработки и характера мартенситных превращений. Одновременно, согласно [38, 49–50], накопление деформации происходит преимущественно во время прямого перехода. Процесс увеличения плотности



дислокаций во время прямого перехода B2→B19' в результате термоциклирования предложен авторами [49]. При исследовании сплава $Ti_{49.6}Ni_{50.4}$ с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии *in situ*, проведенного в диапазоне температур мартенситного превращения, обнаружено, что при охлаждении аустенита происходит рост мартенситных пластин, а при последующем нагреве пластины исчезают, но петли дислокаций остаются. Этот механизм объясняет образование сложных петель дислокаций и дислокационных сеток [51–52]. С увеличением числа циклов плотность дислокаций растет, делая движение мартенситных пластин более сложным и требующим больших напряжений. Это приводит к снижению температуры начала прямого мартенситного превращения [38]. Таким образом, можно сделать вывод, что рост мартенситных пластин и высокие локальные внутренние напряжения являются причинами увеличения плотности дислокаций во время прямого мартенситного превращения при термоциклировании. Это, в свою очередь, оказывает влияние на механические и термодинамические характеристики сплавов. Однако большинство исследований проводились на крупнозернистых сплавах TiNi. Ответ на вопрос о том, как измельчение структуры до ультрамелкозернистых и нанокристаллических состояний влияет на процесс термоциклирования, требует дальнейших исследований, чему и посвящена данная работа.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводилось на сплаве $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ с повышенным содержанием никеля, который при комнатной температуре находится в аустенитном состоянии с ОЦК решеткой типа CsCl и в котором при нагреве до 500 °C происходят процессы старения, которые увеличивают температуру мартенситных превращений. Для создания ультрамелкозернистой структуры, образцы TiNi диаметром 20 мм и длиной 100 мм были подвергнуты восьми циклам равноканального углового прессования (РКУП) с использованием пресса углом пересечения каналов 120° при температуре 450 °C. Образцы подвергались интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) в наковальнях с "канавкой" глубиной 0,6 мм и диаметром 20 мм под давлением $P=6$ ГПа, после чего было произведено отжиг при 350 °C для создания нанокристаллической структуры. Для проведения термоциклирования

образцы в различных состояниях погружались в жидкий азот (-196 °C) и затем нагревались до 150 °C с использованием лабораторной плитки. Количество термоциклов варьировалось от 0 до 100, а время выдержки для нагрева и охлаждения составляло 5 минут. Микроструктура сплавов анализировалась с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX51 для исходного крупнозернистого состояния и с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 2100 для всех исследуемых состояний. Изменение параметров (температуры, последовательности) мартенситных превращений исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на дифференциальном сканирующем калориметре высокой чувствительности Netzsch DSC 204 F1 Phoenix на образцах массой до 50 мг (диаметром 3,5 мм, толщиной 0,5–0,7 мм), изменение теплового потока исследовали при охлаждении и нагреве в интервале температур от -196 до 150 °C со скоростью 20 °C/мин. Температуры начала (M_n и A_n) и окончания (M_k и A_k) прямого и обратного превращения, энергию переходов определяли по стандартным методикам, используя ПО Netzsch Proteus. Температуры превращения определяли методом касательных (стандарт ASTM 2004 – 05), энергию – как площадь под калориметрическим пиком ДСК. Для расчета изменения энтропии и энтальпии фазовых превращений использовались формулы, представленные в работах [53]. Если в материале присутствуют дефекты кристаллической решетки, границы зерен, вторичные частицы, то уравнение термодинамического баланса энергий можно записать в виде:

Упругая энергия, обусловленная наличием дефектов в структуре:

$$\Delta E_{el}^d = \left(T_0 - \frac{A_f + M_s}{2} \right) \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} \quad (1)$$

Для определения скачка энтропии мартенситного превращения используются два основных подхода: по формулам [54] и через уравнение типа Клаузиуса – Клапейрона [55]. Вместе с тем скачок энтропии может быть вычислен из выражения, связывающего тепло, выделившееся при прямом переходе, и термодинамические параметры, определяющие это превращение. Учитывая, что сплав находится в "нулевом состоянии", энергией ΔE_{el}^d можно пренебречь, $T_0 = (M_s + A_p)/2$, получим:

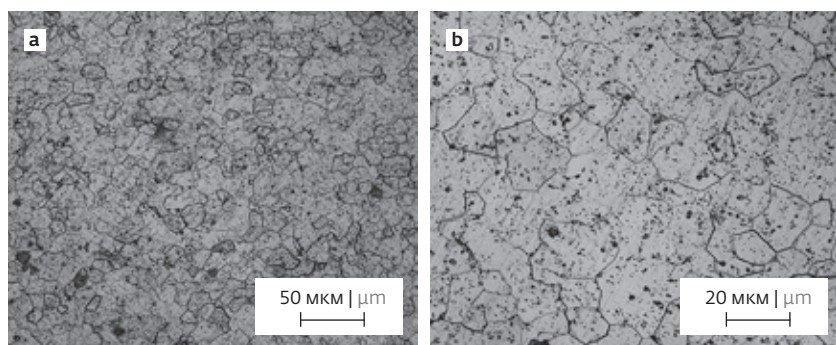


Рис.1. Оптическое изображение микроструктуры сплава $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ в КЗ состоянии после закалки (а) и после термоциклирования (б)

Fig.1. Optical image of the microstructure of the $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ alloy in the coarse-grained state after quenching (a) and after thermal cycling (b)

$$-Q^{A \rightarrow M} = -M_f \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} \quad (2)$$

Из выражения (2) скачок энтропии при мартенситном превращении может быть определен как отношение величины тепла, выделившегося при прямом мартенситном переходе, к температуре окончания прямого мартенситного перехода:

$$\Delta S^{A \rightarrow M} = \frac{Q^{A \rightarrow M}}{M_f} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование структуры сплава $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ в различных состояниях при многократных мартенситных превращениях

КЗ. В исходном КЗ состоянии после закалки сплав $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ при комнатной температуре имеет преимущественно равноосную структуру

B2-аустенита с размером зерна около 20 ± 5 мкм (рис.1, а). Структура сплава однофазная, при этом внутри и на границах зерен были обнаружены глобулярные включения размером 0,5–1 мкм, доля которых может занимать до 5%. С помощью ОМ не удастся прецизионно оценить изменения в структуре после многократных теплосмен (рис.1, б). Поверхностный рельеф в результате воздействия многократных фазовых превращений остается неизменным, но для исследования изменений тонкой структуры необходима аттестация с помощью ПЭМ.

По полученным данным ПЭМ в КЗ состоянии без термоциклирования в микроструктуре сплава наблюдаются границы зерен и тройные стыки зерен, свободные от дислокаций (рис.2, а-с). Вид толщинных контуров экстинкции ($h=65 \times 101 \times 139$ нм) характерен для материалов в отожженном состоянии [56] и подтверждает невысокую плотность дислокаций и внутренних напряжений. Картина микродифракции соответствует структуре B2-аустенита. В сплаве присутствует незначительная доля оксидных частиц $Ti_4Ni_2O_x$ размером 0,9–1,2 мкм, вид которых типичен для сплавов данного химического состава (рис.2d).

Термоциклирование сплава в интервале фазовых превращений B2→B19' с количеством циклов $n=20$ приводит к тому, что в структуре отчетливо наблюдаются как отдельные дислокации, так и образуемые ими скопления (рис.3а, б). Дислокационные структуры расположены как вдоль границ зерен и тройных стыков, так и в теле зерна. На электроннограмме наблюдается

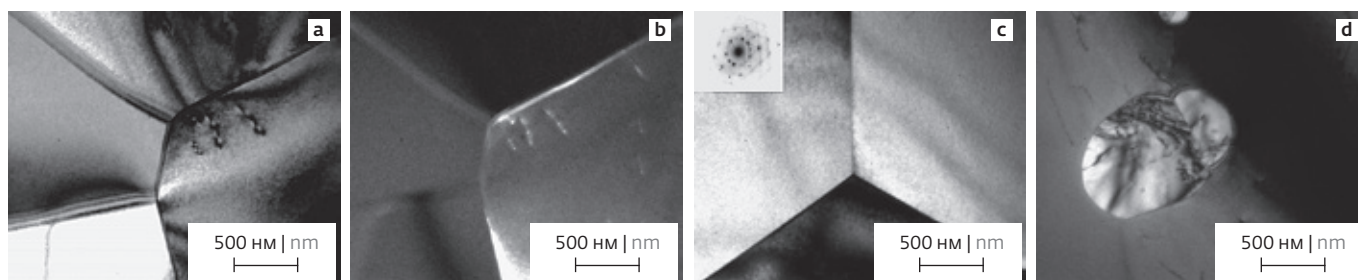


Рис.2. ПЭМ изображения микроструктуры сплава $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ в КЗ состоянии: светло- (а, в, г) и темнопольные (б) изображения, соответствующая данному состоянию микроэлектронограмма. На рисунке (г) представлен участок микроструктуры, содержащий частицу Ti_4Ni_2O

Fig.2. TEM images of the microstructure of the $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ alloy in the CG state: bright-field (a, c, d) and dark-field (b) images, micro-electron diffraction pattern corresponding to this state. Figure (d) shows a section of the microstructure containing a Ti_4Ni_2O particle



небольшое размытие рефлексов от В2-фазы (рис.3b).

Увеличение количества теплосмен до $n=50$ сопровождается накоплением дислокаций в структуре и образованием более сложных дислокационных конфигураций (рис.4, a-d). При этом отмечается уширение толщинных контуров экстинкции, что также связано с повышением уровня внутренних напряжений и искажений кристаллической решетки (рис.4d).

Термоциклирование с максимальным количеством теплосмен ($n=100$) сохраняет дислокационную структуру в виде скоплений и неупорядоченных стенок и клубков дислокаций (рис.5). На рис.5b представлен участок фольги с границей зерна, уширения толщинных контуров экстинкции которой достигают 600 ± 20 нм. Такие значения уширений могут свидетельствовать о высоком уровне внутренних напряжений и искажений кристаллической решетки, вызванных высокой плотностью дефектов, накопленных в процессе многократных мартенситных превращений.

РКУП. РКУП приводит к трансформации исходной КЗ структуры в зеренно-субзеренную УМЗ структуру с повышенной плотностью дислокаций (рис.6). Средний размер структурных элементов составляет 300 ± 20 нм. На рис.6d показано увеличенное изображение отдельного зерна, в котором четко видны дислокации, накопленные при деформировании. Электронограмма имеет вид концентрических колец с распределенными по ним точечными рефлексами от отдельных плоскостей. Такой

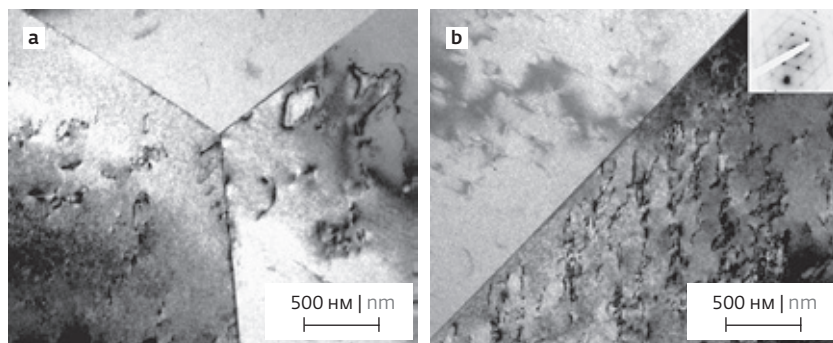


Рис.3. Типичные ПЭМ изображения микроструктуры в КЗ состоянии с последующим ТЦ, $n=20$: светлопольные изображения (a, b) и соответствующая микроэлектронограмма (b)

Fig.3. Typical TEM images of a microstructure in the CG state followed by TC, $n=20$: bright-field images (a, b) and the corresponding microelectron diffraction pattern (b)

вид микродифракции подтверждает наличие зерен с большеугловыми разориентировками.

Последующее термоциклирование с $n=20$ сохраняет структуру практически неизменной, включающей в себя зеренно/субзеренные структурные элементы со средним размером $\sim 292 \pm 20$ нм (рис.7). Вместе с тем встречаются отдельные зерна с равновесными большеугловыми границами, в которых дислокации не наблюдаются. Вид электронограммы практически не отличается от предыдущего состояния (рис.7a).

С увеличением количества термоциклов в большем объеме материала происходит увеличение плотности дислокаций и образование в зернах (средний размер зерна $d \sim 265 \pm 13$ нм) сложных дислокационных структур – различных скоплений и клубков (рис.8). В то же время наблюдения с большими увеличениями позволяют обнаружить зерна, свободные

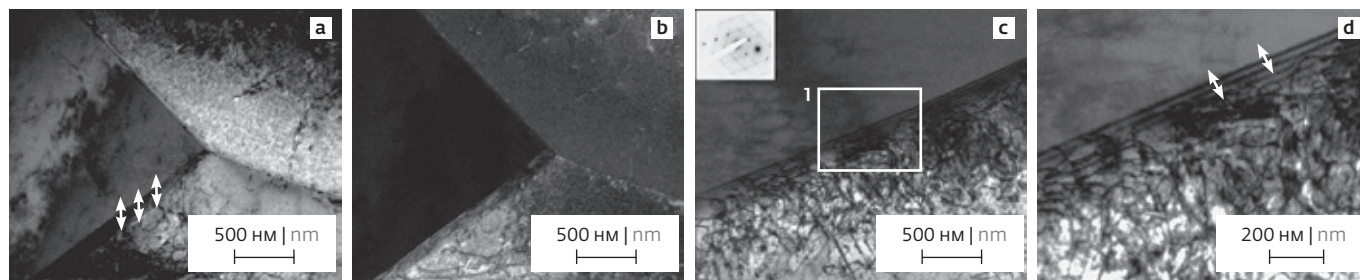


Рис.4. ПЭМ изображения сплава $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ в состоянии после $n=50$ термоциклов: светло- (a, в-г) и темнопольные (б) изображения, микроэлектронограмма. На рисунке (г) представлено изображение участка 1 (в) границы зерна с толстыми контурами экстинкции с большим увеличением

Fig.4. TEM images of the $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ alloy in the state after $n=50$ thermal cycles: bright-field (a, c-d) and dark-field (b) images, microelectron diffraction pattern. Figure (d) shows an image of section 1 (c) of the grain boundary with thick extinction contours with high magnification

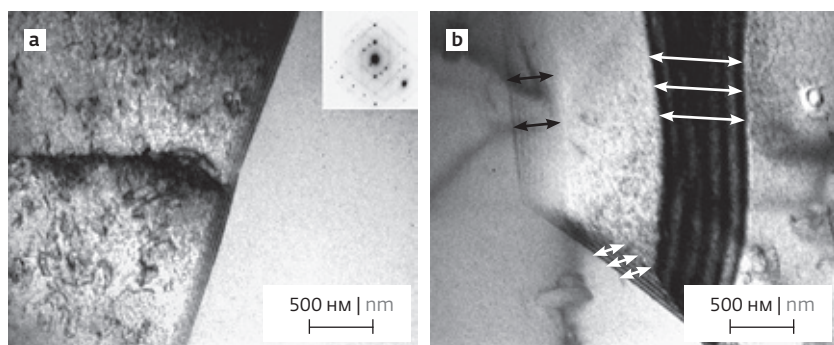


Рис.5. Типичные микроструктуры сплава $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ в КЗ состоянии и после многократных термоциклов ($n=100$): светлопольные (а, б) изображения, микроэлектроннограмма. На рисунке (б) представлен участок границы зерна с толстыми контурами экстинкции (показаны стрелками)

Fig.5. Typical microstructures of the $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ alloy in the coarse-grained state and after multiple thermal cycles ($n=100$): bright-field (a, b) images, microelectron diffraction pattern. Figure (b) shows a section of the grain boundary with thick extinction contours (shown by arrows)

от дислокаций с четкими границами (рис.8с). После максимального количества теплосмен в структуре наблюдаются зерна как с равновесными границами, так и с неравновесными – с высокой плотностью дислокаций и внутренними напряжениями (рис.9). Возможным объяснением данного факта является то, что в отдельных областях происходит релаксация структуры, сопровождающаяся аннигиляцией дислокаций или их перераспределением в дислокационные стенки, а также тем, что интенсивность генерации дислокаций на границе зерен зависит от разориентировки соседних зерен. Средний размер

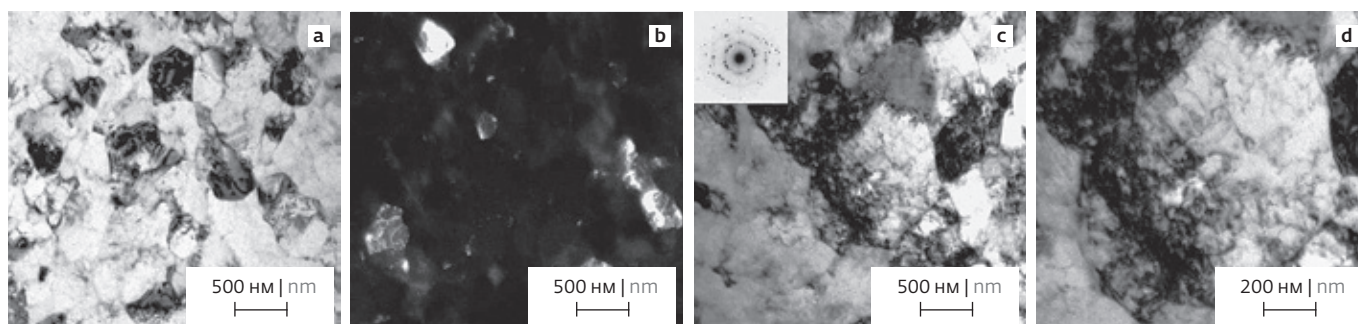


Рис.6. ПЭМ изображения микроструктуры сплава $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ в УМЗ: светло- (а, с-д) и темнопольные (б) изображения, микроэлектроннограмма

Fig.6. TEM images of the microstructure of the $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ alloy in UFG: bright-field (a, c-d) and dark-field (b) images, microelectron diffraction pattern

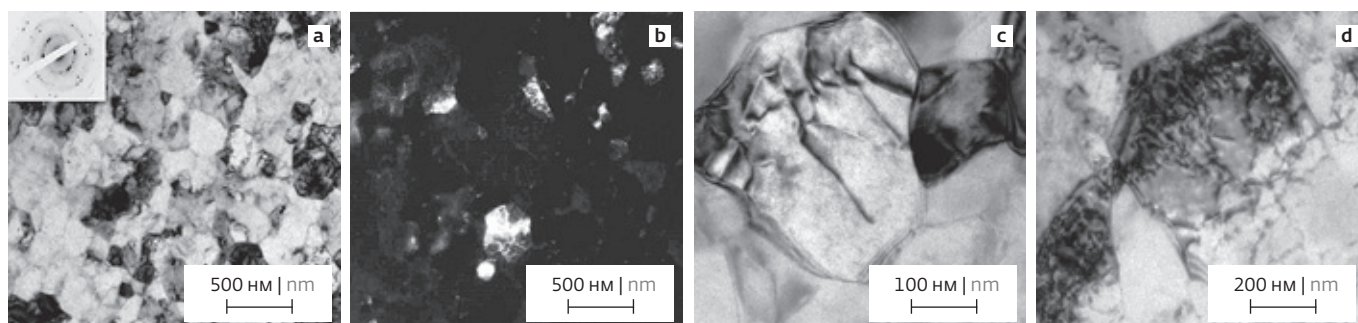


Рис.7. ПЭМ изображения микроструктуры в УМЗ состоянии и ТЦ $n=20$: светло- (а, с-д) и темнопольные (б) изображения, микроэлектроннограмма. На рисунках (с, д) представлены характерные участки структуры – зерна с равновесными границами и участок с большим скоплением дислокаций

Fig.7. TEM images of the microstructure in the UFG state and TC $n=20$: bright-field (a, c-d) and dark-field (b) images, microelectron diffraction pattern. Figures (c, d) show characteristic sections of the structure - grains with equilibrium boundaries and a section with a large accumulation of dislocations

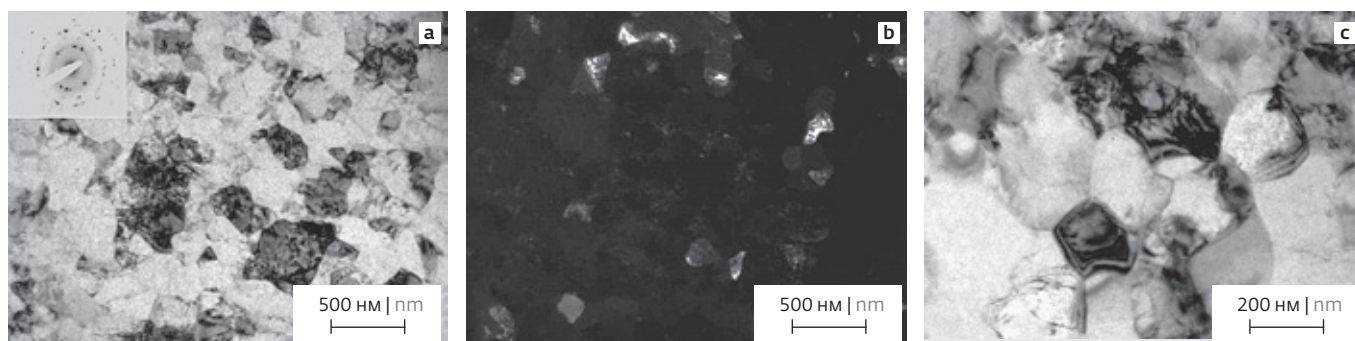


Рис.8. ПЭМ изображения микроструктуры сплава $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ в УМЗ состоянии с $n=50$: светло- (а, с) и темнопольные (b) изображения, микроэлектроннограмма

Fig.8. TEM images of the microstructure of the $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ alloy in the UFG state with $n=50$: bright-field (a, c) and dark-field (b) images, microelectron diffraction pattern

структурных элементов составляет 239 ± 15 нм. Данное состояние характеризуется наличием размытых в азимутальном направлении рефлексов, что также свидетельствует о высоком уровне упругих микронапряжений и малоугловых разориентировках, присутствующих в структуре.

Экспериментально наблюдаемое уменьшение размера структурных составляющих вероятно связано с образованием дислокационных стенок и малоугловых границ зерен (МУГ) в зеренно/субзеренной структуре, которые фиксируются в электронном микроскопе.

ИПДК. В результате воздействия ИПДК ($n=2,5$) при комнатной температуре в сплаве $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ формируется аморфно-нанокристаллическая структура (рис.10) с преобладанием аморфной фазы (объемная доля кристаллической фазы $\sim 8 \pm 2\%$). В структуре можно обнаружить, что полосовые области с повышенной долей кристаллической составляющей (НК) чередуются с областями аморфной фазы (А). Вероятно, такое структурное разделение связано с локализацией деформации в полосах

сдвига. Из картины микродифракции видно, что интенсивное гало от аморфной фазы накладывается на слабые, однородно распределенные по кольцу отражения от плоскостей типа $\{110\}_{B2}$.

Термоциклирование аморфно-кристаллического состояния не приводит к изменениям в структуре. Доля аморфной составляющей также больше 90% (рис.11).

Для формирования полностью кристаллической структуры был проведен отжиг при температуре 350°C в течение часа. В результате образованная структура имеет нанокристаллический характер со средним размером зерен В2-фазы 41 ± 2 нм (рис.12, а-с). Важно отметить, что после отжига при температуре 350°C диффузное гало на электронограммах практически не визуализируется, следовательно, кристаллизация аморфной фазы завершилась, электронограмма имеет вид колец с распределенными точечными рефлексами.

Многократное термоциклирование в интервале температур фазовых превращений сохраняет НК характер тонкой структуры со средним размером зерен 35 ± 2 нм (рис.13, а-б). При этом

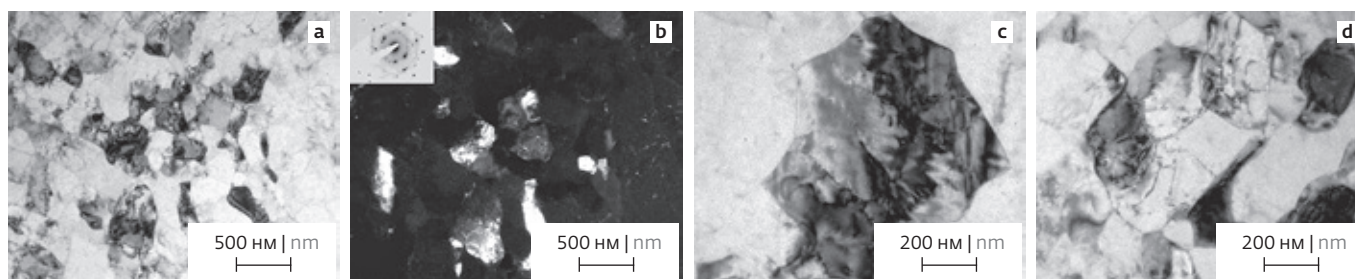


Рис.9. ПЭМ изображения микроструктуры в УМЗ состоянии с максимальным количеством циклов $n=100$: светло- (а, с-д) и темнопольные (b) изображения, микроэлектроннограмма

Fig.9. TEM images of the microstructure in the UFG state with a maximum number of cycles $n=100$: bright-field (a, c-d) and dark-field (b) images, microelectron diffraction pattern

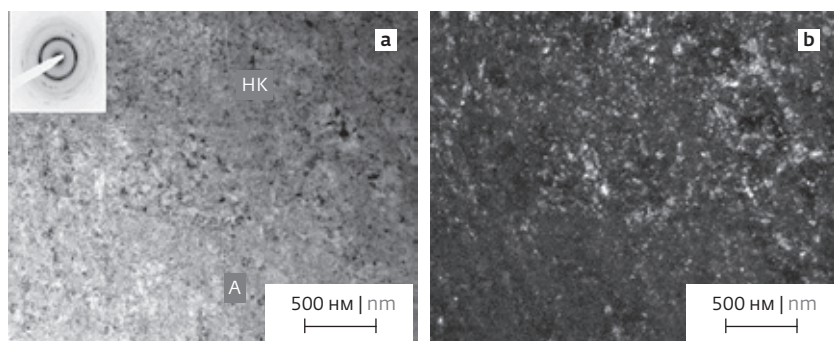


Рис.10. ПЭМ изображения микроструктуры сплава $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ в аморфно-нанокристаллическом состоянии: светло- (а) и темнопольные (б) изображения, микроэлектроннограмма. На рисунке (а) буквами обозначены участки с аморфной и нанокристаллической фазами

Fig.10. TEM images of the microstructure of the $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ alloy in the amorphous-nanocrystalline state: bright-field (a) and dark-field (b) images, microelectron diffraction pattern. In figure (a) the letters indicate areas with amorphous and nanocrystalline phases

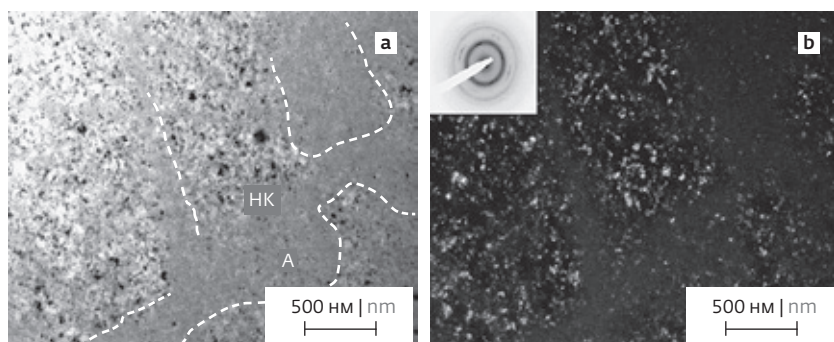


Рис.11. ПЭМ изображения в аморфно-нанокристаллическом состоянии с последующим термоциклированием: светло- (а) и темнопольные (б) изображения, на вставке (с) приведена микроэлектроннограмма. На (а) показаны штрихами границы аморфной фазы

Fig.11. TEM images in the amorphous-nanocrystalline state with subsequent thermal cycling: bright-field (a) and dark-field (b) images, inset (c) shows a microelectron diffraction pattern. Figure (a) shows the boundaries of the amorphous phase with dashes

в нанометровых зернах наблюдается сложный контраст, который можно интерпретировать как сформированные при термоциклировании дефекты упаковки или составные нанодвойники [57] (рис.13, с-d). Электронограмма имеет схожий характер, что и в НК состоянии.

В табл.1 представлены результаты ПЭМ анализа структурных элементов сплава TiNi.

Влияние термоциклирования на термодинамические параметры сплава $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ в различных исходных состояниях

Калориметрические исследования проводили на образцах сплава $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ в различных структурных состояниях в диапазоне температур от $-120^{\circ}C$ до $100^{\circ}C$, т. е. несколько ниже и выше интервала температур фазового превращения. Термодинамические расчеты на основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии были произведены по формулам 1-3. Полученные результаты сведены в табл.2.

На кривых ДСК в КЗ состоянии наблюдаются пики, соответствующие прямому и обратному мартенситному превращению. В результате ТЦ с увеличением количества термоциклов от 0 до 100 происходит смещение температур мартенситных превращений (M_n , M_k , A_n , A_k) в область более высоких температур. Наиболее значительное изменение наблюдается для температур обратного мартенситного

Таблица 1. Результаты ПЭМ анализа размеров структурных составляющих в различных состояниях

Table 1. Results of TEM analysis of the sizes of structural components in different states

| Состояние State | УМЗ UFG | | | | НК NC | |
|--------------------|-----------|--------|--------|--------|---------|-------|
| | n=0 | n=20 | n=50 | n=100 | n=0 | n=100 |
| D, нм nm | 300±20 | 292±20 | 265±13 | 239±15 | 41±2 | 35±2 |

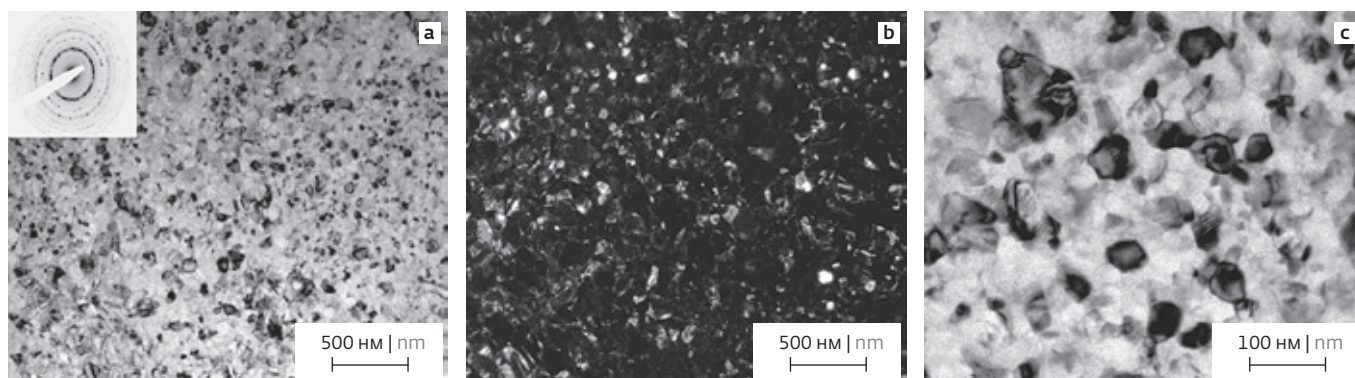


Рис.12. Типичная тонкая структура сплава $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ в НК состоянии: светло- (а, с) и темнопольные (b) изображения, микроэлектронограмма. На рисунке (с) - увеличенное изображение нанокристаллической структуры

Fig.12. Typical fine structure of the $Ti_{49.15}Ni_{50.85}$ alloy in the NC state: bright-field (a, c) and dark-field (b) images, microelectron diffraction pattern. Figure (c) is an enlarged image of the nanocrystalline structure

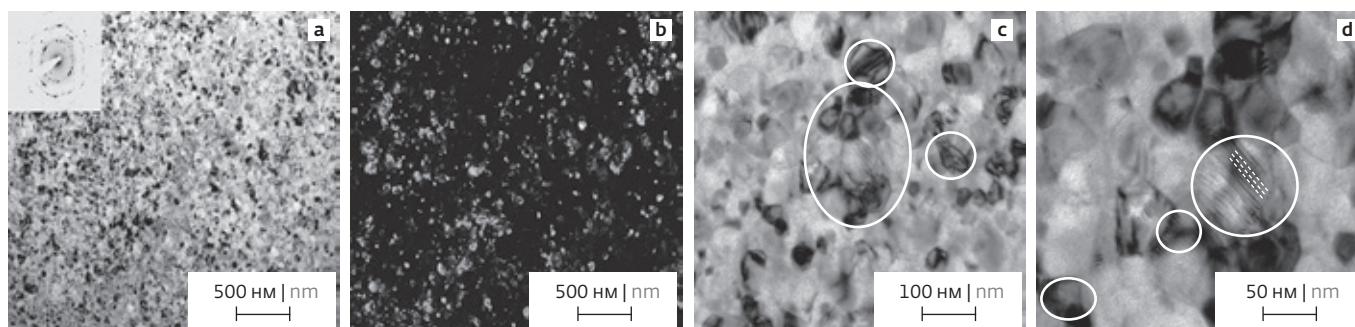


Рис.13. Микроструктура в НК состоянии с последующим термоциклированием: светло- (а, с-д) и темнопольные (b) изображения, микроэлектронограмма. На рисунках (с, d) штрихом выделены области, которые можно обозначить как нанодвойники или дефекты упаковки

Fig.13. Microstructure in the NC state with subsequent thermal cycling: bright-field (a, c-d) and dark-field (b) images, microelectron diffraction pattern. In figures (c, d), areas that can be designated as nanotwins or stacking defects are highlighted with a dash

Таблица 2. Данные термодинамического анализа в различных состояниях

Table 2. Thermodynamic analysis data in different states

| Состояние State | $Q_{пр},$ Дж/г J/g | $Q_{обр},$ Дж/г J/g | $\Delta S^{A \rightarrow M},$ Дж/(г·К) J/(g·K) | $\Delta E_{el}^{A \rightarrow M},$ Дж/(г·К) J/(g·K) | $\Delta E_{el}^{M \rightarrow A},$ Дж/(г·К) J/(g·K) | $\Delta E_{el}^d,$ Дж/(г·К) J/(g·K) | $\Delta H^{A \rightarrow M},$ Дж/г J/g | $\Delta Q',$ Дж/г J/g |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|
| КЗ CG | 2,1 | 18,9 | 0,014 | 0,192 | 0,419 | 0 | 3,159 | 0,832 |
| КЗ+ТЦ (n=100) CG+TC | 9,3 | 13,6 | 0,051 | 1,122 | 0,362 | 0,499 | 12,011 | 2,838 |
| УМЗ UFG | 2,4 | 17,7 | 0,014 | 0,2 | 0,251 | 0 (0,053) | 3,213 | 0,879 |
| УМЗ + ТЦ (n=100) UFG+TC | 5,3 | 17,0 | 0,031 | 0,614 | 0,474 | 0,022 | 7,136 | 1,971 |
| НК NC | – | 20,8 | 0,061 | – | 1,104 | – | – | – |
| НК + ТЦ (n=100) NC+TC | – | 19,7 | 0,058 | – | 0,911 | – | – | – |

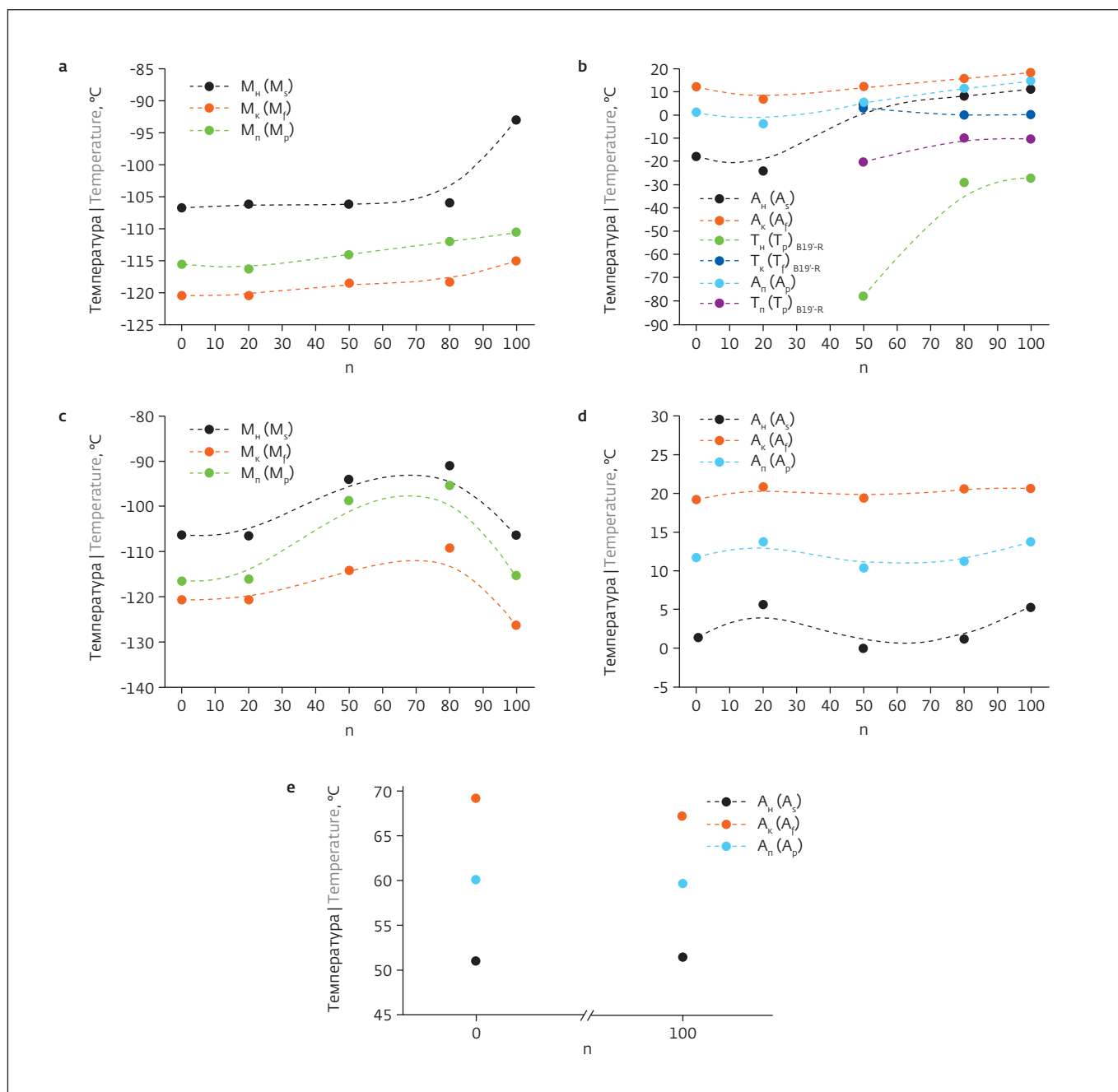


Рис.14. Графики зависимости характеристических температур мартенситных превращений для КЗ состояния от количества термоциклов: а – температуры прямого превращения, б – температуры обратного превращения и R-фазы; в УМЗ состоянии от количества термоциклов: с – температуры прямого превращения; д – температуры обратного превращения; в НК состоянии (е)

Fig.14. Graphs of the dependence of the characteristic temperatures of martensitic transformations for the CG state on the number of thermal cycles: a – temperatures of direct transformation, b – temperatures of reverse transformation and R-phase; in the UFG state, on the number of thermal cycles: c – temperature of direct transformation; d – reverse transformation temperatures; in NC state (e)

превращения, при $n=100$ циклах температуры становятся положительными. Кроме этого, начиная с 50 циклов на кривых идентифицируются пики от промежуточной R-фазы,

образующейся при мартенситном превращении $B19' \rightarrow B2$. Однако для 50 циклов сложно определить температуры R-перехода, т.к. происходит частичное наложение интервалов

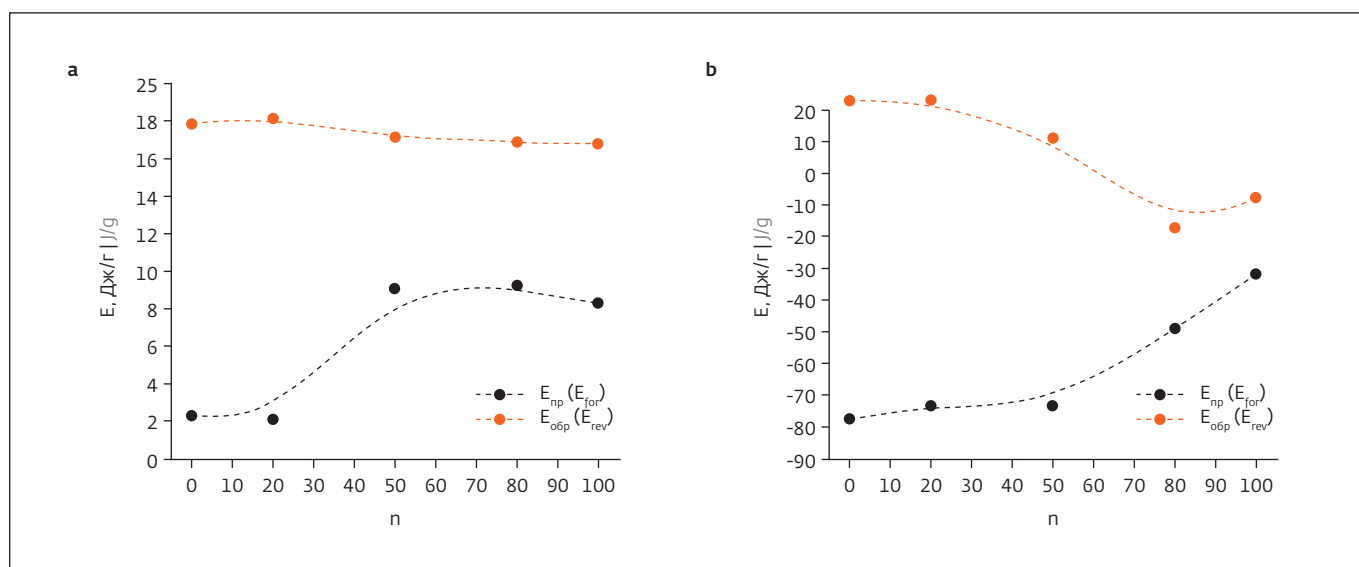


Рис.15. Зависимости энергий прямого и обратного фазовых превращений в сплаве в КЗ (а) и УМЗ (б) состояниях
 Fig.15. Dependences of the energies of direct and reverse phase transformations in the alloy in the CG (a) and UFG (b) states

B19'→B2 и R→B2 при нагреве. Для состояний с $n=80$ и $n=100$ циклами можно четко определить температуры R-превращения, поскольку в этом случае на кривых наблюдаются два отдельных эндотермических пика (B19'→R и R→B2). При увеличении числа теплосмен до $n=80$ температуры превращения B2→B19' практически не меняются, с ростом n от 80 до 100 происходит повышение на 13°C (с -106 °C до -93 °C). Температуры обратного превращения при аналогичном количестве циклов также возрастают. В то же время температуры превращения R→B2 остаются относительно стабильными при увеличении количества циклов. Для УМЗ состояния методом ДСК регистрируются только превращения B19'→B2 и B2→B19'. Характеристические температуры переходов немонотонно меняются в зависимости от количества циклов, однако при максимальном количестве теплосмен ($n=100$) их значения становятся близки значениям до термоциклирования.

В состоянии после ИПДК на кривых калориметрии пиков не наблюдается, что согласуется со структурными данными и аморфным характером материала. Сформированная с помощью отжига НК структура претерпевает мартенситное превращение, на кривых ДСК при нагреве регистрируется один эндотермический пик, соответствующий, вероятно, накладывающимся друг на друга пикам от B19'→R и R→B2 превращений. После термоциклирования с максимальным количеством

теплосмен все характеристические температуры смещаются в область более низких температур, пиковые температуры также понижаются. На основании этого можно сделать вывод, что в НК состоянии, аналогично крупнозернистому материалу, происходит некоторое накопление дефектов. Таким образом, температуры мартенситных превращений в КЗ сплаве $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ с увеличением числа циклов в целом имеют тенденцию к росту (рис.14а). Для ультрамелкозернистого состояния характерно сначала повышение температур прямого превращения с последующим возвратом к температурам до термоциклирования (рис.14с). Но, в целом, в сплаве $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ амплитуда изменений температур при ТЦ несколько меньше (~15 °C), чем в сплаве $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, наблюдаемое в работе [58], в котором данный параметр M_n КЗ сплава достигает 24 °C.

Используя уравнения были определены основные энергетические характеристики сплава в КЗ, УМЗ и НК состояниях, а именно, $\Delta S^{A \rightarrow M}$, $\Delta E_{el}^{A \rightarrow M}$, ΔE_{el}^d , $\Delta H^{A \rightarrow M}$, полученные результаты представлены в табл.2, погрешность в определении теплоты – $\pm 0,5$ Дж/г.

ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании влияния многократных фазовых превращений на структурные и термодинамические характеристики, а также на механические и функциональные свойства было установлено, что под воздействием



многократных теплосмен в структуре сплава $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ происходит увеличение плотности дислокаций, сопровождаемое ростом внутренних напряжений и в КЗ, и в УМЗ состояниях. Для УМЗ и НК состояний характерно незначительное уменьшение размеров структурных элементов: зерен / субзерен, ширины пластин. В результате термоциклирования температуры мартенситных превращений и пиковые температуры повышаются, энергии прямого и обратного мартенситных превращений возрастают.

Анализ представленных результатов говорит о том, что в результате термоциклирования с максимальным количеством циклов по сравнению с исходным состоянием наблюдается рост энергии прямого превращения и в КЗ, и в УМЗ сплаве с одновременным падением энергии обратного, что также влияет на изменение энтропии. Упругая энергия, накопленная при прямом превращении и связанная с образованием мартенсита, при термоциклировании сплава в КЗ состоянии выше, чем в УМЗ (рост практически в 2 раза больше). Построенные зависимости энергий прямого и обратного превращений имеют вид, аналогичный кривым характеристических температур (рис.15). Характер кривых близок к линейному. Для НК состояния методом ДСК удалось зафиксировать только температуры пика, соответствующего мартенситным превращениям $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$. И отметим, что энергия превращения уменьшается при максимальном количестве циклов.

ВЫВОДЫ

В результате термоциклирования в сплаве $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ также происходит увеличение плотности дислокаций, сопровождаемое ростом внутренних напряжений и в КЗ, и в УМЗ состояниях, незначительное уменьшение размера структурных составляющих, что связано с формированием дислокационных стенок и субграниц. В КЗ состоянии температуры мартенситных превращений повышаются при формировании $B19'$ -мартенсита в результате многократных теплосмен, зависимости энергий превращения от количества циклов аналогичны. В УМЗ состоянии с ростом числа термоциклов до $n=80$ температуры прямого превращения возрастают, при максимальном количестве теплосмен наблюдается снижение температур. Кроме того, в КЗ состоянии были обнаружены пики, соответствующие R -превращению, что наблюдалось ранее другими исследователями. Однако в УМЗ состоянии его зафиксировать не удалось.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых (НОЦ-ГМУ-2022, Соглашение №1 от 07.09.2023 (12.12.2022)).

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

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

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Khachin V.N., Pushin V.G., Kondratiev V.V. Titanium nickelide: structure and properties / M.: Nauka, 1992. 161 p.
2. Brailovski V. Shape memory alloys: fundamentals, modeling, applications / V. Brailovski S. Prokoshkin P. Terriault F. Trochu. Montreal: Ecole de technologie supérieure (ETS) Publ., 2003. 851 p.
3. Shape Memory Materials / Ed. by K. Otsuka and C.M. Wayman. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 284 p.
4. Gunther V.E. Medical materials and implants with shape memory / V.E. Gunter G.Z. Dambaev P.G. Sysolyatin *et al.* Tomsk: TSU, 1998. 487 p.
5. Miyazaki S. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys / S. Miyazaki Y. Igo K. Otsuka // Acta metallurgica. 1986 V. 34. No.10. PP. 2045–2051.
6. Erofeev V. Ya. Phase hardening during the martensitic transformation of titanium nickelide / V. Ya. Erofeev L.A. Monasevich V.A. Pavskaya, Yu. I. Pascal // FMM. 1982. T.53, No. 5. PP. 963–965.
7. Mironov Yu.P. Evolution of the crystal structure during phase hardening of titanium nickelide / Yu.P. Mironov P.G. Erokhin S.N. Kulkov // News of universities. Physics. 1997. No. 2. PP. 100–104.
8. Furuya Y. Thermal cyclic deformation and degradation of shape memory effect in Ti-Ni alloy / Y. Furuya Y.C. Park // Nondestructive Testing and Evaluation. 1992 V. 8.9, № 1–6. PP. 541–554.
9. Lin G.M. Thermal cycling effects in Cu-Zn-Al shape memory alloy by positron lifetime measurements / G.M. Lin J.K.L. Lai C.Y. Chung //



- Scripta Metallurgica et Materialia. 1995 V. 32. No.11. PP. 1865–1869.
10. **Liang X.** Thermal cycling stability and two-way shape memory effect of Ni-Cu-Ti-Hf alloys / X. Liang Y. Chen H. Shen Z. Zhang // Solid State Communications. 2001 V. 119. PP. 381–385.
 11. **Valiev R.Z.** Bulk nanostructured metal materials: preparation, structure and properties / R.Z. Valiev I.V. Alexandrov. M.: Akademkniga, 2007. 398 p.
 12. **Valiev R.Z.** Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / R.Z. Valiev R.K. Islamgaliev I.V. Alexandrov // Progress in Material Science. 2000 V. 45. PP. 103–189.
 13. **Tatyanin E.V.** Preparation of amorphous TiNi alloy during shear deformation under pressure / E.V. Tatyanin V.G. Kurdyumov V.B. Fedorov // FMM. 1986. T.62, No. 1. pp. 133–137.
 14. **Valiev R.Z.** Metastable nanostructured SPD TiNi alloys with unique properties / R.Z. Valiev D.V. Gunderov V.G. Pushin // Journal Metastable and nanostructured materials. 2005 V. 24–25. PP. 7–12.
 15. **Prokoshkin S.D.** Evolution of structure during severe plastic deformation of shape memory alloys based on TiNi / S.D. Prokoshkin I.Yu. Khmelevskaya S.V. Dobatkin I.B. Trubitsyna E.V. Tatyanin V.V. Stolyarov E.A. Prokofiev // FMM. 2004. T.97, No. 6. PP. 84–90.
 16. **Valiev R.Z.** Mechanical behavior of nanocrystalline TiNi alloy produced by SPD / R.Z. Valiev D.V. Gunderov A.V. Lukyanov V.G. Pushin // Journal of Materials Science. 2012 V. 47. No. 22. PP. 7848–7853.
 17. **Belyaev S.** Peculiarities of residual strain accumulation during thermal cycling of TiNi alloy / S. Belyaev N. Resnina A. Sibirev // Journal of Alloys and Compounds. 2012 V. 542. PP. 37–42.
 18. **Belyaev S.** Deformation of Ti-51.5at.%Ni alloy during thermal cycling under different thermal-mechanical conditions / S. Belyaev N. Resnina R. Zhuravlev // Journal of Alloys and Compounds. 2013 V. 577. S.1. P. S232–S236.
 19. **Belyaev S.** Stability of mechanical behavior and work performance in TiNi-based alloys during thermal cycling / S. Belyaev N. Resnina // International Journal of Materials Research. 2013 V. 104. No.1. PP. 11–17.
 20. **Urbina C.** Effect of thermal cycling on the thermomechanical behaviour of NiTi shape memory alloys / C. Urbina S. De la Flor F. Ferrando // Materials Science and Engineering: A. 2009 V. 501. PP. 197–206.
 21. **Tsoi K. Part I.** Thermomechanical characteristics of shape memory alloys / K. Tsoi J. Schrooten R. Stalmans // Materials Science and Engineering: A. 2004 V. 368. No.1–2. PP. 286–298.
 22. **Morin M.** Influence of thermal cycling on the reversible martensitic transformation in a Cu-Al-Ni shape memory alloy / M. Morin F. Trivero // Materials Science and Engineering: A. 1995 V. 196. No.1–2. PP. 177–181.
 23. **He X.** Transformation behaviour with thermal cycling in Ti50Ni43Cu7 shape memory alloy / X. He L. Zhao X. Wang R. Zhang M. Li // Materials Science and Engineering: A. 2006 V. 427. No.1–2. PP. 327–330.
 24. **Filip P.** Influence of cycling on the reversible martensitic transformation and shape memory phenomena in TiNi alloys / P. Filip K. Mazanec // Scripta Metallurgica et Materialia. 1994 V. 30. No.1. PP. 67–72.
 25. **Otsuka K.** Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys / K. Otsuka X. Ren // Materials Science and Engineering: A. 1999 V. 273.275. PP. 89–105.
 26. **McCormick P.G.** Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi II. Effect of transformation cycling / P.G. McCormick Y. Liu // Acta Metallurgica et Materialia. 1994 V. 42. No.7. PP. 2407–2413.
 27. **Bessegghini S.** Ni-Ti-Hf shape memory alloy: effect of aging and thermal cycling / S. Bessegghini E. Villa A. Tuissi // Materials Science and Engineering: A. 1999 V. 275. PP. 390–394.
 28. **Kwarciak J.** Effect of thermal cycling and Ti2Ni precipitation on the stability of the Ni-Ti alloys / J. Kwarciak Z. Lekston H. Morawirec // Journal of Materials Science. 1987 V. 7. PP. 2341–2345.
 29. **Nishida M.** Phase transformations in a Ti50Ni47.5Fe2.5 shape memory alloy / M. Nishida C.M. Wayman T. Honma // Metallography. 1986 V. 19. № 1. PP. 99–113.
 30. **Shimizu K.** Effect of ageing and thermal cycling on shape memory alloys / K. Shimizu // Journal of Electron Microscopy. 1985 V. 34. PP. 277–278.
 31. **Hwang C.M.** Phase transformations in TiNiFe, TiNiAl and TiNi alloys / C.M. Hwang C.M. Wayman // Scripta Metallurgica. 1983 V. 17. № 11. PP. 1345–1350.
 32. **Van Humbeeck J.** Cycling effects. Fatigue and degradation of shape memory alloys / J. Van Humbeeck // Journal de Physique IV. 1991 V. 1. PP. C4–C199.
 33. **Liu Y.** Factors influencing the development of two-way shape memory in NiTi / Y. Liu P.G. McCormick // Acta Metallurgica et Materialia. 1990 V. 38. No.7. – PP. 1321–1326.



34. **Jean R.** The thermal cycling effect on Ti-Ni-Cu shape memory alloy / R. Jean J. Duh // *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1995 V. 32. № 6. PP. 885-890.
35. **Amengual A.** An experimental study of the partial transformation cycling of shape-memory alloys / A. Amengual A. Likhachev E. Cesari // *Scripta Materialia*. 1996 V. 34. № 10. PP. 1549-1554.
36. **Wagner M.F.** Effect of low-temperature precipitation on the transformation characteristics of Ni-rich NiTi shape memory alloys during thermal cycling / M.F.-X. Wagner S.R. Dey H. Gugel J. Frenzel, Ch. Somsen G. Eggeler // *Intermetallics*. 2010 V. 8. No.6. PP. 1172-1179.
37. **Tang W.** Analysis of the influence of cycling on TiNi shape memory alloy properties / W. Tang R. Sandström // *Materials & Design*. 1993 V. 14. No.2. PP. 103-113.
38. **Pelton A.R.** Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol / A.R. Pelton G.H. Huang P. Moinec R. Sinclair // *Materials Science and Engineering: A*. 2012 V. 532. PP. 130-138.
39. **Wayman C.M.** Transformation behavior and the shape memory in thermally cycled TiNi / C.M. Wayman I. Cornelis K. Shimizu // *Scripta Metallurgica*. 1972 V. 6. No.2. PP. 115-122.
40. **Wasilewski R.J.** On the martensitic transformation in TiNi / R.J. Wasilewski S.R. Butler J.E. Hanlon // *Metal Science*. 1967 V. 1. № 1. PP. 104-110.
41. **Resnina N.** Multi-stage martensitic transformations induced by repeated thermal cycling of equiatomic TiNi alloy / N. Resnina S. Belyaev // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009 V. 486. No.1-2. PP. 304-308.
42. **Sibirev A.** Unusual multistage martensitic transformation in TiNi shape memory alloy after thermal cycling / A. Sibirev S. Belyaev N. Resnina // *Materials Science Forum*. 2013 V. 738.739. PP. 372-376.
43. **Morgan N.B.** A review of shape memory stability in NiTi alloys / N.B. Morgan C.M. Friend // *Journal de Physique IV*. 2001 V. 11. PP. 325-332.
44. **Tadaki T.** Thermal cycling effects in an aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloy / T. Tadaki Y. Nakata K. Shimizu // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1987 V. 28. No.11. PP. 883-890.
45. **Uchil J.** Effect of thermal cycling on R-phase stability in a NiTi shape memory alloy / J. Uchil K. Ganesh Kumara K.K. Mahesh // *Materials Science and Engineering: A*. 2002 V. 332. No.1-2. PP. 25-28.
46. **Ibarra A.** Evolution of microstructure and thermomechanical properties during superelastic compression cycling in Cu-Al-Ni single crystals / A. Ibarra J. San Juan E.H. Bocanegra M.L. No // *Acta Materialia*. 2007 V. 55. No.14. PP. 4789-4798.
47. **Otsuka K.** Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys / K. Otsuka X. Ren // *Materials Science and Engineering: A*. 1999 V. 273.275. PP. 89-105.
48. **Liu Y.** Influence of heat treatment on the mechanical behaviour of a NiTi alloy / Y. Liu P. McCormick // *ISIJ International*. 1989 V. 29. No.5. PP. 417-422.
49. **Simon T.** On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys / T. Simon A. Kroger C. Somsen A. Dlouhy G. Eggeler // *Acta Materialia*. 2010 V. 58. No.5. PP. 1850-1860.
50. **Wasilewski R.** Martensitic transformation and fatigue strength in TiNi / R. Wasilewski // *Scripta Metallurgica*. 1971 V. 5. No.3. PP. 207-211.
51. **Wang X.** Improved functional stability of a coarse-grained Ti-50.8 at.% Ni shape memory alloy achieved by precipitation on dislocation networks. *Scripta Materialia*. 163, (2019).
52. **Li H.F.** Nanocrystalline Ti49.2Ni50.8 shape memory alloy as orthopaedic implant material with better performance. *Journal of Materials Science & Technology*. 35, 10, (2019).
53. **Resnina N.** Entropy change in the B2→B19' martensitic transformation in TiNi alloy / N. Resnina S. Belyaev // *Thermochimica Acta*. 2015 V. 602. PP. 30-35.
54. **Ortin J.** Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations / J. Ortin A. Planes // *Acta Metallurgica*. 1988 V. 36. PP. 1873-1889.
55. **Planes A.** Energy contributions in the martensitic transformation of shape memory alloys / A. Planes J.L. Macqueron J. Ortin // *Philosophical Magazine Letters*. 1988 V. 57. PP. 291-298.
56. **Valiev R.Z.** Nanostructured materials obtained by intense plastic deformation / R.Z. Valiev I.V. Alexandrov. M.: Logos, 2000. 272 p.
57. **Zheng Y.F.** HREM studies of twin boundary structure in deformed martensite in the cold rolled TiNi shape memory alloy / Y.F. Zheng L.C. Zhao H.Q. Ye // *Materials Science and Engineering A*. 2001. V. 297. PP. 185-196.
58. **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 und Werkstofftechnik* 2018, 49, 6, 769-778.



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА»
ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:**



Шалимов А.С.

Случайные процессы

**М.: ТЕХНОСФЕРА, 2024. – 142 с.
ISBN 978-5-94836-685-2**

Цена 840 руб.

Учебное пособие посвящено изучению теоретических и практических вопросов в области теории случайных процессов. Рассмотрены теоретические аспекты законов распределения и моментных функций, преобразования Фурье, корреляционных функций и спектральной плотности случайных процессов, а также линейных и нелинейных преобразований случайных величин. Каждая глава сопровождается примерами решения типовых задач, большая часть которых сосредоточена в последней главе – «Линейные и нелинейные преобразования случайных величин».

Для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 01.03.04 «Прикладная математика» и 11.03.01 «Радиотехника», а также для аспирантов и инженеров, занимающихся исследованиями в области разработки цифровых фильтров.

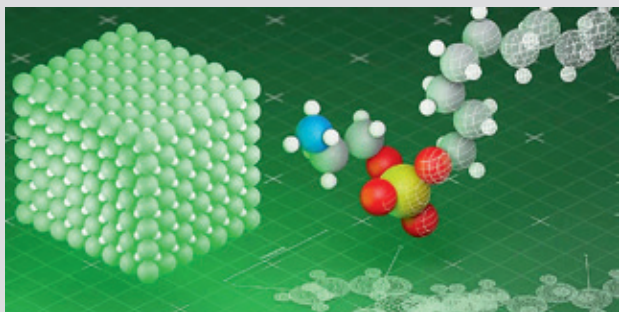
Как заказать наши книги?

По почте: 125319, Москва, а/я 91
По факсу: (495) 956-33-46
E-mail: knigi@technosphaera.ru
sales@technosphaera.ru

ИНФОРМАЦИЯ О НОВИНКАХ
www.technosphaera.ru



ИССЛЕДОВАТЕЛИ РАБОТАЮТ НАД УВЕЛИЧЕНИЕМ ЯРКОСТИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК



Исследователи из ETH Zurich и Empra разработали быструю и эффективную методику создания излучателей из перовскитовых квантовых точек, что значительно повысило их яркость и нашло применение в квантовых технологиях и устройствах отображения информации. Были созданы специальные молекулы (см. рисунок, справа), которые образуют защитный слой вокруг квантовой точки из нанокристалла перовскита (на рисунке слева).

Квантовые точки – разновидность искусственных атомов. Они имеют размер всего несколько нанометров и состоят из полупроводниковых материалов. Они могут генерировать свет определенной длины волны или даже одиночные фотоны, что очень важно для современных квантовых технологий. В 2023 году

первооткрыватели коммерческого синтеза квантовых точек были удостоены Нобелевской премии по химии.

В последние годы популярность приобрели квантовые точки, созданные на основе перовскитов – семейства материалов, структура которых схожа с титанатом кальция. Впервые эти материалы были использованы в ETH Zurich для создания квантовых точек в 2014 году. Эти нанокристаллические квантовые точки из перовскита легко поддаются дальнейшей обработке, легко соединяются с жидкостями для получения дисперсионных взвесей. Перовскитовые квантовые точки светятся ярче благодаря своим уникальным оптическим свойствам, а их производство более доступно. Для обработки поверхности и изучения ранее не наблюдавшихся квантово-механических явлений в перовскитовых квантовых точках использовались химические методы.

Яркость квантовой точки – важная характеристика, связанная с количеством фотонов, производимых за секунду. После активации УФ-излучением квантовые точки испускают фотоны определенной энергии, что приводит к образованию дырки или недостающего электрона и возникновению экситона, состоящего свободно перемещающегося электрона. Возбужденный электрон может вернуться в более низкое энергетическое состояние и воссоединиться с дыркой. Если энергия, высвободившаяся в ходе этого процесса, преобразуется в фотон, то квантовая точка излучает свет.

По материалам: <https://www.azonano.com>

ДНК-НАНОРОБОТЫ В МЕДИЦИНЕ И ЭКОЛОГИИ



В сфере научных инноваций в медицине и экологии исследователи из Нью-Йорка и китайского города Нинбо предложили смелое решение. В нем миниатюрные нанороботы, созданные из ДНК, служат ключом к решению серьезных задач.

Нанороботы могут участвовать в "боях" с раковыми клетками в кровеносной системе человека без инвазивной хирургии, очищать океаны от токсичных отходов – этот прорыв в нанотехнологиях обещает революционные изменения в разных областях человеческой деятельности. Масштабы и влияние этих инноваций нельзя назвать иначе как революционными. Коллективом ученых были успешно созданы ДНК-нанороботы размером 100 нм. Это позволяет искать и уничтожать раковые клетки в кровеносной системе человека и собирать токсичные отходы в океанах.

В 2022 году рынок наноботов оценивался в 6,96 млрд. долларов США, а к 2032 году он достигнет 32,19 млрд., что свидетельствует о значительном экономическом потенциале. Nanobots Therapeutics получила более 500 тысяч долларов инвестиций и разрабатывает терапевтические препараты для лечения рака, включая NBT-101 для лечения рака мочевого пузыря и NBT-102 для лечения колоректального рака. Используя запатентованную технологическую платформу MotionTx, компания применяет нанороботов в здравоохранении. Экономические прогнозы выделяют нанороботов в формировании будущего на основе инновационных решений.

По материалам: <https://nano-magazine.com>



24–26 апреля 2024

Международная выставка инноваций и конкурс научных разработок

HI-TECH

ОТ ИННОВАЦИЙ

КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»
Петербургское шоссе, 64



hitech-expo.ru
+7 931 247 7485
hi-tech@hitech-expo.ru

16+

РЕКЛАМА

К РЕАЛИЗАЦИИ

Деловая программа:

- Санкт-Петербургский промышленный конгресс
- Биржа импортозамещения