СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРНОГО ЭКВИАТОМНОГО СПЛАВА TiNi ПРИ МНОГОКРАТНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

THE STRUCTURAL FEATURES OF TiNi NANOSTRUCTURAL EQUIATOMIC ALLOY IN MULTIPLE MARTENSITIC TRANSFORMATIONS

А.А.Чуракова^{1,2}, к.ф.-м.н., науч. сотр., (ORCID: 0000-0001-9867-6997), Д.В.Гундеров^{1,2}, д.ф.-м.н., вед. науч. сотр., (ORCID: 0000-0001-5925-4513) / churakovaa_a@mail.ru

A.A.Churakova^{1,2}, Cand. of Sc. (Physics and Mathematics), Researcher, (ORCID: 0000-0001-9867-6997), D.V.Gunderov^{1,2}, Leading Researcher, Doctor of Sc. (Physics and Mathematics)

DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.1.44.52

Получено: 20.11.2019 г.

В данной статье было подробно исследовано влияние многократных мартенситных превращений на микроструктуру эквиатомного сплава системы TiNi. Была проведена термоциклическая обработка сплава эквиатомного состава в нанокристаллическом состоянии, полученном методом интенсивной пластической деформации кручением.

The paper describes in detail a study dealing with the influence of multiple martensite transformations on the equiatomic alloy of the TiNi system microstructure. Thermocyclic treatment of the equiatomic alloy in the nanocrystalline state obtained by the intensive torsional plastic deformation method was carried out.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе никелида титана (TiNi) принадлежат к классу функциональных материалов с эффектами памяти формы (ЭПФ), обусловленными термоупругими мартенситными превращениями B2 – B19', протекающими в диапазоне температур, близких к комнатным [1–4]. Данные сплавы широко используются в медицине и технике. Известно, что цикл мартенситных превращений (МП) при охлаждении и нагреве приводит к генерации дислокаций в кристаллической решетке. Понимание природы влияния многократных циклов "охлаждения и нагрева" ниже и выше точек мартенситного превращения – термоциклирования (ТЦ) – на структуру и свойства материалов имеет большое значение для сплавов TiNi и изделий из них. Явление фазового наклепа

(ФП) – накопление дислокаций при мартенситных превращениях – не представляется тривиальным в случае МП с обратимым движением мартенситных границ. Термин "термоупругое превращение" в строгом смысле не предполагает необратимые изменения в структуре. Вместе с тем в реальных металлических материалах, включая сплавы TiNi, при многократных циклах МП происходит некоторое увеличение плотности дислокаций, что, в свою очередь, сопровождается изменением температур мартенситных превращений и неким повышением предела дислокационной текучести сплавов при механическом нагружении [5–7]. Однако для сплавов TiNi термоциклирование не применяется для повышения предела текучести как такового, но с использованием термо- и механического циклирования возможно "наведение" в TiNi

¹ Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук / Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences.

² Уфимский государственный авиационный технический университет / Ufa State Aviation Technical University.

многократного эффекта памяти формы для специальных применений. Эффективным способом повышения прочностных и других физико-механических свойств сплавов TiNi является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ, размер зерна менее 1 мкм) и нанокристаллической (НК, размер зерна менее 100 нм) структур методами интенсивной пластической деформации [8–13]. В связи с тем, что сплавы системы TiNi являются наиболее распространенными при технологическом применении и обладают наилучшим комплексом свойств среди сплавов с эффектом памяти формы, влияние ТЦ на их структуру и свойства исследовалось на протяжении многих лет. В сплавах TiNi превращение B2 в B19' характеризуется несовместностью деформации решеток, что способствует возникновению локальных напряжений на границе фаз, а релаксация напряжений приводит к накоплению пластической деформации и, как следствие, необратимым изменениям кинетики мартенситных превращений при каждом цикле термоциклирования. Первые работы [5, 6] были посвящены влиянию ТЦ на структуру и характеристические температуры мартенситных превращений, механические характеристики в сплаве TiNi. В работах [15–19] было показано, что термоциклирование через интервал мартенситных превращений приводит к изменению стадийности превращения. Сплав $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ претерпевает при охлаждении превращение B2→B19'. Однако

после нескольких термоциклов при охлаждении сплав начинает испытывать многостадийное B2→R→B19' превращение. В то же время в исследованиях [20–21] авторами были получены несколько другие зависимости температур превращения при термоциклировании под приложенной нагрузкой. Известны и другие работы по "термоциклической тренировке" сплавов TiNi для повышения эффектов памяти [20, 22–24]. Однако исследования проводились преимущественно на сплавах в крупнозернистом состоянии, либо в состояниях с небольшой степенью деформации, и имеется ограниченное количество работ по изучению процессов накопления дислокаций и изменению свойств при термоциклировании сплавов TiNi в УМЗ и НК состояниях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования был выбран двухкомпонентный сплав эквиатомного состава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$, который при комнатной температуре имеет структуру B19'-моноклинного мартенсита, температуры превращений равны $M_n=63^\circ\text{C}$, $M_k=40^\circ\text{C}$, $A_n=94^\circ\text{C}$, $A_k=110^\circ\text{C}$ [3, 25–26]. Для формирования твердого раствора на основе TiNi и устранения предыстории получения материала осуществляли закалку сплавов из области гомогенности (от 800°C) в воду. Средний размер зерен составил 200 ± 5 мкм.

В настоящей работе исходные закаленные образцы толщиной $h_0=1,1$ мм были подвергнуты ИПДК

INTRODUCTION

The alloys based on titanium nickelide (TiNi) are referred to the class of functional materials with shape memory effect (SME) caused by the B2 – B19' thermoelastic transformations occurring in the temperature range close to room temperature [1–4]. These alloys are widely applied in medicine and technology. It is known that at cooling and heating the martensite transformation cycle (MT) leads to generation of dislocations in the crystal lattice. It is very important to understand the effect of multiple "cooling-heating" cycles occurred below and higher than the martensite transformation points (thermal cycling,

TC) on the structure and properties of the materials. The phase hardening phenomenon (PHP) means the accumulating of dislocations at the martensite transformations and it is unusual in case of MT with the reversible movement of the martensite boundaries. In strict sense, the "thermoelastic transformation" does not mean the irreversible changes of the structure. Subsequently, the multiple MT-cycles in the metallic materials including TiNi alloys lead to a certain increase of the dislocations density that changes the martensite transformation temperature and increases the dislocations yield strength of the alloys

under mechanical loading [5–7]. However, the thermal cycling is not applied to raise the yield strength of TiNi alloys but it is possible to create the multiple shape memory effect in TiNi for special purposes using the thermal and mechanical cycling. The formation of ultrafine grained (UFG grain size less than 1μ) and nanocrystalline (NC, grain size less than 100 nm) structures is an effective method to raise the strength and improve other physical and mechanical properties of TiNi alloys using high pressure torsion technology [8–13]. The effect of TC on the structure and properties of the TiNi-based alloys has been investigated for

в бойках с "канавкой" глубиной 0,6 мм и диаметром 20 мм при давлении $P=6$ ГПа $n=2,5$.

Термоциклирование образцов в различных исходных состояниях осуществлялось путем последовательного погружения образцов в жидкий азот (-196°C), с последующим нагревом до температуры 150°C , что заведомо ниже и выше температур M_s прямого и A_s обратного мартенситного превращения. Число термоциклов "нагрев – охлаждение" составило от 0 до 100. Толщина образцов, подвергнутых ТЦ, в сечении была менее 1 мм, что обеспечивало их быстрый прогрев и охлаждение. Время выдержки при температуре нагрева и охлаждения равнялось 5 мин для обеспечения полного нагрева/охлаждения образцов.

Количественный и качественный анализ исходной структуры сплавов TiNi проводили на металлографическом микроскопе OLYMPUS GX51. Для выявления микроструктуры использовали травитель следующего состава: $60\%\text{H}_2\text{O} + 35\%\text{HNO}_3 + 5\%\text{HF}$. Размеры структурных элементов оценивали по методу случайных секущих.

Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV ($U=40$ кВ и $I=35$ мА) в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении при различных температурах: 1 – съемка при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta=30-120^\circ$ для определения фазового состава; 2 – высокотемпературная съемка при 150°C (выше температуры A_s) в диапазоне углов $2\theta=30-120^\circ$ для определения угловых координат рентгеновских линий и параметров решетки B2-аустенита. Ширину рентгеновских линий (110), (200), (211), (220) B2-аустенита измеряли на половине высоты

рентгеновского пика на дифрактограммах, полученных при съемке при повышенных температурах. Основные параметры структуры (область когерентного рассеяния (ОКР), среднеквадратичные микроискажения ($\langle \epsilon^2 \rangle$)) были определены с помощью программного обеспечения MAUD по методу Ритвельда. Плотность дислокаций рассчитывалась путем обработки данных рентгеноструктурного анализа в программном обеспечении MatLab.

Исследование структуры и субструктуры при комнатной температуре методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) сплава $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ приводит к формированию аморфно-кристаллической структуры с высокой долей аморфной фазы, что подтверждается фотографиями ПЭМ и соответствующей микроэлектронограммой (рис.1а, б). Для получения нанокристаллической структуры необходимо проведение отжига при температуре 350°C в течение 1 ч.

Отжиг при 350°C приводит практически к полной кристаллизации аморфной фазы, позволяя создать нанокристаллическую структуру (НК). Размер нанокристаллитов B2-фазы составляет в среднем 34 ± 5 нм. На рис.2 представлены светопольные и темнопольные ПЭМ-изображения тонкой структуры сплава и картина микродифракции с распределенными точечными рефлексами по концентрическим

years because these alloys are the most commonly used in technology among the alloys with a shape memory effect. Transformation of B2 to B19' in TiNi-based alloys is characterized by incompatibility of lattice deformation which leads to origination of local stresses in the phase boundaries, and relaxation of stresses leads to accumulation of plastic deformation and, subsequently, to the irreversible changes in the martensite transformation kinetics at each thermocycle. The first works [5, 6] were devoted to the influence of TCs on the structure and characteristic temperatures of martensite transformations and

the mechanical properties of the TiNi alloy. In [15-19] it was shown that thermocycling through the interval of martensite transformations leads to a change in the staging of transformation. When being cooled, the $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ alloy transforms into B2→B19'. However, after several thermocycles the alloy begins to undergo the multistage B2→R→B19' transformation at cooling. Simultaneously, in studies [20-21], the authors obtained slightly different dependencies of the transformation temperatures at thermocycling under loading. Other works devoted to "thermocycle training" of the TiNi alloys are known

to increase the memory effects [20, 22-24].

However, the studies were primarily carried out using coarse-grained state alloys or the slightly deformed alloys and there is a limited number of research of the accumulating dislocations processes and changes of properties at thermocycling of the TiNi alloys in UFC and NC states.

RESEARCH METHODS

The two-component equiatomic $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ alloy with B19' monoclinic martensite structure at room temperature (transformation temperatures are $M_s=63^\circ\text{C}$, $M_f=40^\circ\text{C}$,

Рис.1. Типичные ПЭМ-изображения микроструктуры сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ после ИПДК $n=2,5$ $P=6$ ГПа при комнатной температуре: светло- (а) и темнопольное (б) изображения, на вставке – картина микродифракции с аморфным гало от основной В2-фазы
 Fig.1. Typical TEM images of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy microstructure after ITPD, $n=2,5$ $P=6$ GPa at room temperature: light- (a) and dark-field (b) images, at the insert – microdiffraction pattern with an amorphous halo from the main B2-phase

Рис.2. ПЭМ-изображения микроструктуры сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ после ИПДК $n=2,5$ $P=6$ ГПа при комнатной температуре и последующего отжига при $T=350^{\circ}C$ 1 ч
 Fig.2. TEM images of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy structure after ITPD, $n=2,5$ $P=6$ GPa at room temperature and subsequent annealing at $T=350^{\circ}C$ for 1 hour

кольцам. Известно, что при уменьшении размеров зерен до НК-диапазона в сплавах TiNi значительно снижаются температуры МП, что и объясняет аустенитный характер сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в НК-состоянии [27–30].

При термоциклировании сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в интервале температур мартенситных превращений с $n=100$ циклами было зафиксировано образование составных нанодвойников I типа $(001)_{B19'}$

шириной 3 ± 1 нм в В2-нанокристаллитах размером 29 ± 3 нм (рис.3в). На рис.3с представлен увеличенный участок А, на котором показаны зерна со сформированными внутри нанодвойниками $(001)_{B19'}$.

Данные эксперимента по размерам структурных элементов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в различных состояниях сведены в табл.1.

По полученным результатам можно сделать заключение, что при многократных теплосменах

Рис. 3. Типичная микроструктура сплава $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ после ИПДК, отжига при $T = 350^\circ C$ 1 ч и последующего термоциклирования в интервале температур мартенситного превращения с максимальным количеством циклов ($n = 100$)

Fig. 3. Typical microstructure of the $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ alloy after ITPD and annealing at $T = 350^\circ C$ for 1 hour and subsequent thermocycling in the temperature range of the martensite transformation with a maximum number of cycles ($n = 100$)

$A_H = 94^\circ C$, $A_K = 110^\circ C$ [3, 25-26]) was chosen as a material for research.

Hardening of alloys in homogeneous region (from $800^\circ C$) with water has been carried out in order to form the solid solution based on TiNi and erase a memory of the material. The average grain size is $200 \pm 5 \mu$.

In this paper the initial hardened samples with a thickness of $h_0 = 1.1$ mm were subjected to intensive plastic torsional deformation in dies "with trenches" (0.6 mm deep, dia. 20 mm) at a pressure $P = 6$ GPa $n = 2.5$.

Thermocycling of the samples in various initial states was carried

out by sequential dipping into liquid nitrogen ($-196^\circ C$) with subsequent heating up to $150^\circ C$ that is surely lower and higher of the M_K direct and A_K opposite martensite transformation temperatures. The number of thermal cycles "heating-cooling" ranged from 0 to 100. Cross-sectional thickness of the samples being thermally cycled was less than 1 mm, which provided for their rapid heating and cooling. Curing time at heating and cooling temperatures equaled 5 min in order to provide complete heating/cooling of the samples. Quantitative and qualitative analysis of the initial TiNi alloys

structure was carried out with the aid of an "OLYMPUS GX51" metallographic microscope. To reveal the microstructure, the etching solution of the following composition: $60\%H_2O + 35\%HNO_3 + 5\%HF$ was used. The structural element sizes were estimated using the random linear intercept method.

The samples were studied using Rigaku Ultima IV ($U = 40$ kV and $I = 35$ mA) X-ray diffraction meter in $Cu_{K\alpha}$ radiation at various temperatures:

Measurements at room temperature in the angular region of $2\theta = 30-120^\circ$ to determine the phase composition;

Рис.4. Рентгенограмма сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в НК-состоянии, где кривая 1 – до термоциклирования, кривая 2 – после термоциклирования. Съемка при $T = 20^\circ C$ (a), $T = 150^\circ C$ (б)

Fig.4. X-ray diffraction pattern of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy in NC state, where curve 1 is before thermocycling, curve 2 is after thermocycling. Measurements were made at $T = 20^\circ C$ (a), $T = 150^\circ C$ (b)

в интервале температур фазовых переходов с увеличением количества циклов термоциклирования наблюдается незначительное изменение размера зерна. При этом при $n=100$ обнаружены составные нанодвойники I типа $(001)_{B19'}$ с шириной в несколько нанометров.

На рис.4а представлены результаты рентгеновского анализа сплава, которые были получены при комнатной температуре. В НК-состоянии материал представлен пиками как от B2, так и от мартенситной B19'-фазы (кривая 1). Наибольшую интенсивность имеет пик (110) от B2-фазы. Пик

на углах $44-45^\circ$ является наложением двух пиков от мартенситной B19'-фазы [111 и 020]. В результате воздействия термоциклирования происходит повышение интенсивности от фазы B19', что говорит об увеличении ее объемной доли (кривая 2). В связи с тем, что сплав при комнатной температуре имеет сложный фазовый состав, затрудняющий количественный анализ структурных параметров, была проведена съемка при $T = 150^\circ C$, когда в материале содержится только B2-фаза. В НК и НК+ТЦ-состояниях на рентгенограммах наблюдаются изменения ширины пиков. Помимо

High-temperature measurements at $150^\circ C$ (above A_c temperature) in the angular region of $2\theta = 30-120^\circ$ to determine the angular coordinates of X-ray lines and lattice parameters of B2-austenite

The X-ray line widths ((110), (200), (211), (220)) of B2-austenite were measured in the middle of X-ray roentgen peak of the diffraction patterns obtained at high temperatures. The main parameters of the structure (coherent scattering region (CSR), standard microdistortions ($\langle \epsilon^2 \rangle$)) were determined using MAUD software with the Rietveld method. The dislocations density was calculated by processing the

data of X-ray structural analysis using MatLab software. The structure and substructure were studied at room temperature by the transmission electronic microscopy (TEM) on a JEOL JEM-2100 transmission microscope with an accelerating voltage of 200 kV.

RESULTS

Intensive torsional plastic deformation (ITPD) of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy leads to formation of an amorphous-crystalline structure with high proportion of the amorphous phase, which is confirmed by TEM photographs and the corresponding microelectron diffraction pattern

(see Fig.1, a, b). It is necessary to conduct annealing at $350^\circ C$ during 1 hour to obtain a nano-crystalline structure. Annealing at $350^\circ C$ leads to almost complete crystallization of the amorphous phase and makes it possible to create an NC structure. The average size of B2-phase crystallites is about 34 ± 5 nm. Fig.2 presents the light-field and dark-field TEM photographs of the fine structure of the alloy and the micro-diffraction pattern with distributed point reflexes along concentric rings. It is known that reducing of grain size to NC range in TiNi alloys significantly decreases the MT temperature. This

Таблица 1. Результаты ПЭМ-анализа размеров структурных элементов в различных состояниях сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в процессе ИПД и термоциклирования

Table 1. Results of TEM analysis of structural elements sizes in the different states of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy at the ITPD and thermocycling

Состояние State	Размер структурных элементов / ширина мартенситных пластин, нм Size of structural elements / width of martensitic plates, nm	Наличие / тип, ширина нанодвойников, нм Presence / type, width of nanotwins, nm
ИПДК ITPD	A (~ 90%)	–
НК NC	34±5	–
НК n=100 NC n=100	29±3	3±1 (001) _{B19'}

этого, замечен сдвиг рентгеновских линий, который может быть вызван либо ориентированными микронапряжениями (напряжения II рода), либо статическими искажениями решетки, вероятно связанными с накоплением дислокаций или стабилизацией мартенсита (рис.4b).

Анализ рентгеновских линий позволил установить, что в результате термоциклирования происходит уширение пиков, сопровождаемое снижением интенсивности, свидетельствующее об увеличении микроискажений, уменьшении областей когерентного рассеяния и накоплении

Таблица 2. Данные рентгеноструктурного анализа образцов сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ при $T=150^\circ C$

Table 2. X-ray diffraction pattern analysis of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy samples at $T=150^\circ C$

Состояние State	Параметры структуры Structure parameters			
	Параметр решетки Lattice parameter a, Å	ОКР, нм CSR, nm	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-4}$	$\rho \times 10^{15}, m^{-2}$
НК NC	3,016±0,005	26±0,5	0,95±0,09	0,047
НК+ТЦ NC+TC	3,017±0,004	27±0,25	5,98±0,2	0,29
Δ^*	0,001	1	5,03	0,24

* Δ Разница параметров между исходным состоянием сплава и состоянием после ТЦ / Means a difference in parameters between the initial state of the alloy and the state after TC.

дислокаций в нанокристаллическом состоянии (табл.2).

Таким образом, рентгеноструктурный анализ при повышенных температурах позволил количественно оценить изменения в микроструктуре, накопленные в процессе многократных фазовых превращений, подтверждая данные, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, в то же время отметим, что данные по размеру зерна (ПЭМ) и значения ОКР (РСА) существенно разнятся, что является известным фактом для деформированных материалов.

fact explains the austenitic character of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy in an NC state [27–30]. Formation of the I-st type (001)_{B19'} nanotwins of 3±1 nm width in B2-nanocrystallites of 29±3 nm size (see Fig.3, c) was observed at thermocycling of $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy in the temperature range of MT with n=100 cycles. Fig.3 shows an enlarged area A depicting the grains with internally formed (001) B19' nanotwins. Experimental data on the structural element sizes of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy in various states are summarized in Table 1.

Based on the obtained results, we can conclude that at multiple thermal cycles in the temperature

range of phase transformations with an increase in the number of thermocycles a slight change in grain size is observed. In the case when n=100 the nanotwins of the I-st type (001) B19' of several nanometers were found. Fig.4 shows the results of X-ray analysis of the alloy obtained at room temperature. NC state is represented by peaks from both B2 and the MT B19' phases (see curve 1). The maximum intensity has the peak (110) of B2 phase. The peak at 44–45° corresponds to superimposition of two peaks of the martensite B19' phase [111 and 020]. The intensity growth from the B19' phase as a result of thermocycling

reflects the increase of its volume fraction (curve 2). As at room temperature the alloy has a complex phase composition which makes it difficult to quantitatively analyse the analysis of structural parameters, the photography was performed at $T=150^\circ C$ when the material contains B2-phase only. The changes in peak width on X-ray patterns indicate NC and NC+TC states. In addition, a shift in the X-ray lines is noticeable, which can be caused either by oriented microstresses (voltage of the 2nd type) or by static distortions of the lattice, probably related to accumulation of dislocations or stabilization of martensite

ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, было рассмотрено влияние термоциклирования на структуру под воздействием многократных теплосмен. В структуре сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ для нанокристаллического состояния характерно сохранение размера зерен в пределах 30–35 нм до и после ТЦ. Кроме этого, обнаружено, что при максимальном количестве циклов образуются составные нанодвойники I типа $(001)_{B19'}$ размером несколько нанометров для снижения уровня внутренних напряжений.

ВЫВОДЫ

Под воздействием термоциклирования по использованным режимам с быстрым нагревом и быстрым охлаждением при увеличении количества циклов до 100 в структуре сплава $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ происходит незначительное уменьшение размера зерна, что является результатом увеличения плотности дислокаций при ТЦ, препятствующих движению межфазных, междолинных и двойниковых границ. Обнаружено, что при максимальном количестве циклов ($n=100$) образуются составные нанодвойники $(001)_{B19'}$ размером несколько нанометров.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. – М.: Наука, 1992. 161 с.
2. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape memory alloys: fundamentals, modeling, applications. – 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. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: ТГУ, 1998. 487 с.
5. Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys // Acta metallurgica. 1986. V. 34. No. 10. P. 2045–2051.
6. Ерофеев В.Я., Монасевич Л.А., Павская В.А., Паскаль Ю.И. Фазовый наклеп при мартенситном превращении никелида титана // ФММ. 1982. Т. 53. № 5. С. 963–965.
7. Миронов Ю.П., Ерохин П.Г., Кульков С.Н. Эволюция кристаллической структуры при фазовом наклепе никелида титана // Известия вузов. Физика. 1997. № 2. С. 100–104.
8. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007. 398 с.
9. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Progress in Material Science. 2000. V. 45. P. 103–189.
10. Татьяна Е.В., Курдюмов В.Г., Федоров В.Б. Получение аморфного сплава TiNi при деформации сдвигом под давлением // ФММ. 1986. Т. 62. № 1. С. 133–137.

(Fig.4, b). The analysis of X-ray lines revealed that thermocycling leads to broadening of the peaks, accompanied by a decrease in intensity, indicating an increase in micro distortions, a decrease in the regions of coherent scattering, and accumulation of dislocations in the nanocrystalline state (Table 2).

Thus, X-ray diffraction analysis at high temperatures made it possible to quantitatively assess changes in the microstructure accumulated during multiple phase transformations, confirming the data obtained by transmission electron microscopy, at the same time, we note that the data on grain size

(TEM) and CSR (SAR) values vary significantly, which is a known fact for deformed materials.

DISCUSSION

Thus, the effect of thermocycling on the structure under the influence of multiple thermal changes in the structure of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy was considered for the nanocrystalline state to preserve the grain size within 30–35 nm before and after the TC. In addition, it was found that with the maximum number of cycles, composite type I $B19'$ nanotwins (001) of several nanometers in size are formed to reduce the level of internal stresses.

CONCLUSIONS

Under the influence of thermal cycling according to the used regimes with fast heating and fast cooling and with an increase in the number of cycles to 100, a slight decrease in grain size occurs in the structure of the $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ alloy, which is due to increase in the dislocation density in the TCs that limit the movement of interphase, intergranular and twin boundaries. It was found that at the maximum number of cycles ($n=100$), composite nanotwins $(001)_{B19'}$ of several nanometers in size are formed. ■

11. Valiev R.Z., Gunderov D.V., Pushin V.G. Metastable nanostructured SPD TiNi alloys with unique properties // *Journal Metastable and nanostructured materials*. 2005. V. 24-25. P. 7-12.
12. Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Добаткин С.В., Трубицына И.Б., Татьяна Е.В., Столяров В.В., Прокофьев Е.А. Эволюция структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с памятью формы.
13. Valiev R.Z., Gunderov D.V., Lukyanov A.V., Pushin V.G. Mechanical behavior of nanocrystalline TiNi alloy produced by SPD // *Journal of Materials Science*. 2012. V. 47. No. 22. P. 7848-7853.
14. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // *Progress in Materials Science*. 2005. V. 50. P. 511-678.
15. Wagner M.F.-X., Dey S.R., Gugel H., Frenzel J., Somsen Ch., Eggeler G. Effect of low-temperature precipitation on the transformation characteristics of Ni-rich NiTi shape memory alloys during thermal cycling // *Intermetallics*. 2010. V. 8. No. 6. P. 1172-1179.
16. Tang W., Sandström R. Analysis of the influence of cycling on TiNi shape memory alloy properties // *Materials & Design*. 1993. V. 14. No. 2. P. 103-113.
17. Pelton A.R., Huang G.H., Moinec P., Sinclair R. Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol // *Materials Science and Engineering: A*. 2012. V. 532. P. 130-138.
18. Wayman C.M., Cornelis I., Shimizu K. Transformation behavior and the shape memory in thermally cycled TiNi // *Scripta Metallurgica*. 1972. V. 6. No. 2. P. 115-122.
19. Wasilewski R.J., Butler S.R., Hanlon J.E. On the martensitic transformation in TiNi // *Metal Science*. 1967. V. 1. № 1. P. 104-110.
20. Jones N.G., Dye D. Martensite evolution in a NiTi shape memory alloy when thermal cycling under an applied load // *Intermetallics*. 2011. V. 19. No. 10. P. 1348-1358.
21. McCormick P.G., Liu Y. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi - II. Effect of transformation cycling // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994. V. 42. No. 7. P. 2407-2413.
22. Belyaev S., Resnina N., Sibirev A. Peculiarities of residual strain accumulation during thermal cycling of TiNi alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V. 542. P. 37-42.
23. Belyaev S., Resnina N., Zhuravlev R. Deformation of Ti-51.5at.%Ni alloy during thermal cycling under different thermal-mechanical conditions // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 577. S.1. P. S232-S236.
24. Belyaev S., Resnina N. Stability of mechanical behavior and work performance in TiNi-based alloys during thermal cycling // *International Journal of Materials Research*. 2013. V. 104. No. 1. P. 11-17.
25. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л., Овчаренко В.В., Клопотов А.А., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г., Фомичев Н.Г., Олесова В.Н., Миргазизов М.З., Проскурин А.В., Зиганьшин Р.В., Поленичкин В.К., Матюнин А.Н., Фатюшин Н.Ю., Молчанов Н.А., Моногенов А.Н. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: МИЦ, 2006. 296 с.
26. Пушин В.Г., Попов В.В., Коуров Н.И., Кунцевич Т.Э. Особенности микроструктуры и мартенситных превращений в быстрозакаленных TiNi, TiNiCo, TiNiFe // В сб.: Структура и свойства нанокристаллических материалов (сборник научных трудов). – Екатеринбург, 1999. С. 348-354.
27. Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Trubitsyna I.B., Belousov M.N., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V., Korotitskiy A.V., Brailovski V., Stolyarov V.V., Prokofiev E.A. Structure and properties of Ti-Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion // *Materials Science and Engineering A*. 2008. V. 481-482. P. 119-122.
28. Brailovski V., Prokoshkin I.Yu., Khmelevskaya K.E., Inaekyan V., Demers S.V., Dobatkin E.V. Tatyannin Structure and properties of the Ti-50.0 at.%Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing // *Materials Transactions, JIM*. 2006. V. 47. No. 3. P. 795-804.
29. Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., Trubitsyna I.B., Tatyannin E.V., Turenne S., Brailovski V., Stolyarov V.V., Prokofiev E.A. Thermomechanical conditions for nanocrystalline structure formation and functional properties of severely deformed TiNi shape memory alloys. – *Ultrafine Grained Materials IV*, TMS. 2006. P. 301-306.
30. Sergueeva A.V., Song C., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. Structure and properties of amorphous and nanocrystalline TiNi prepared by severe plastic deformation and annealing // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. V. 339. No. 1-2. P. 159-165.

SEMIEXPO RUSSIA

SEMIEXPO Russia объединяет международную специализированную выставку с двухдневной деловой программой, где ежегодно принимают участие руководители, эксперты, топ-менеджеры крупнейших компаний по микроэлектронике, представители органов государственной власти, научно-исследовательских институтов и международных ассоциаций.

Программные мероприятия на SEMIEXPO Russia 2020

SEMI Member Forum 2020

Международный MEMS Forum

Новый этап конкурса
«Инновационная радиозлектроника»

Обзор карьерных возможностей
и ежегодный День Талантов

Экспортные перспективы.
Открытый диалог с зарубежными
рынками

Экспозиция кластеров из Европы и
Азии

МОСКВА

ЭКСПОЦЕНТР

9-10 ИЮНЯ 2020

**ВЫСТАВКА И КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ТЕХНОЛОГИЯМ, МАТЕРИАЛАМ,
СТАНДАРТАМ И ОБОРУДОВАНИЮ В
ОБЛАСТИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

Больше информации на официальном сайте

www.semiexpo.ru

@semiexporussia