



Получено: 30.03.2022 г. | Принято: 1.04.2022 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.128.139>

Научная статья

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВА $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ В ДИАПАЗОНЕ МНОГОКРАТНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

А.А.Чуракова^{1, 2}, к.ф.-м.н., науч. сотр., ORCID: 0000-0001-9867-6997

Э.М.Каюмова^{2, 3}, лаборант, магистрант, ORCID: 0000-0001-9636-9184 / churakovaa_a@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрено влияние термоциклирования в диапазоне температур мартенситного превращения, а также последующих отжига на микроструктуру и механические характеристики застехиометрического сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$. В исходном состоянии структура представлена практически бездислокационными зернами аустенита. После РКУП формируется ультрамелкозернистая структура с равноосными зернами со средним размером 200 нм. Было проведено термоциклирование данного сплава с максимальным количеством термоциклов $n=100$. В результате воздействия многократных мартенситных превращений наблюдается увеличение плотности дислокаций, незначительное изменение размера структурных элементов, отжиги приводят к релаксации дефектов и изменению стехиометрического состава матрицы. Механические характеристики в результате термоциклирования повышаются во всех исследуемых состояниях.

Ключевые слова: термоциклирование, аустенит, эффект памяти формы, ультрамелкозернистые материалы

Для цитирования: А.А.Чуракова, Э.М.Каюмова. Структурные особенности и механические характеристики сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ при термоциклировании в диапазоне многократных мартенситных превращений. НАНОИНДУСТРИЯ. 2022. Т. 15, № 2. С. 128–139. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.128.139>

Received: 30.03.2022 | Accepted: 1.04.2022 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.128.139>

Original paper

STRUCTURAL FEATURES AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ ALLOY DURING THERMAL CYCLING IN THE RANGE OF MULTIPLE MARTENSITIC TRANSFORMATIONS

A.A.Churakova^{1, 2}, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Researcher, ORCID: 0000-0001-9867-6997

E.M.Kayumova^{2, 3}, Laboratory assistant, Master's student, ORCID: 0000-0001-9636-9184 / churakovaa_a@mail.ru

Abstract. The paper considers the effect of thermal cycling in the martensitic transformation temperature range, as well as subsequent annealing, on the microstructure and mechanical characteristics of the $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ post-stoichiometric alloy. In the initial state, the structure is represented by almost dislocation-free austenite grains.

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

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

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



After ECAP, an ultrafine-grained structure with equiaxed grains with an average size of 200 nm is formed. Thermal cycling of this alloy was carried out with the maximum number of thermal cycles $n=100$. As a result of the action of multiple martensitic transformations, an increase in the dislocation density, a slight change in the size of structural elements, and annealing lead to relaxation of defects and a change in the stoichiometric composition of the matrix are observed. Mechanical characteristics because of thermal cycling increase in all investigated states.

Keywords: thermal cycling, austenite, shape memory effect, ultrafine materials

For citation: A.A.Churakova, E.M.Kayumova. Structural features and mechanical characteristics of the $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ alloy during thermal cycling in the range of multiple martensitic transformations. NANOINDUSTRY. 2022. V. 15, No. 2. PP. 128–139. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.2.128.139>

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы TiNi выделяются среди материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) наибольшими функциональными характеристиками, повышенной прочностью, пластичностью и хорошим комплексом эксплуатационных свойств, коррозионной стойкостью, биосовместимостью и т. д. [1–5]. Вследствие этого сплавы TiNi могут быть использованы в технике и медицине. В то же время для многих случаев применения, особенно в ответственных или малогабаритных изделиях, уровень механических и функциональных свойств, которыми обладают сплавы TiNi в обычном крупнозернистом состоянии, является недостаточным. Поскольку физико-механические свойства являются структурно-чувствительными, то для их повышения традиционно используют методы деформационно-термической обработки, позволяющие получать различные типы структур.

Новые возможности в направлении регулирования физико-механических свойств металлов и сплавов открывает получение ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [6, 7]. Из известных методов ИПД наиболее широко используемыми и хорошо изученными являются интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) и равноканальное угловое прессование (РКУП) [6]. Оба метода основаны на деформации сдвигом и позволяют осуществлять большие деформации без разрушения заготовок.

Нанокристаллические (НК) и ультрамелкозернистые материалы, полученные ИПД, характеризуются не только малым размером зерна, но и рядом других структурных особенностей (внутренними напряжениями, микроискажениями решетки, высокой плотностью дислокаций), которые также влияют на свойства этих материалов. Управление структурой НК и УМЗ

материалов позволяет достичь сочетания высокой прочности и пластичности и открывает путь к созданию новых конструкционных материалов с высокими характеристиками прочности и пластичности. В настоящее время для получения НК- и УМЗ-структур в труднодеформируемых сплавах и интерметаллидах ведутся исследования по применению ИПД, что является важной и актуальной задачей, имеющей большое научное и практическое значение. Известно, что сплавы TiNi при достижении больших степеней деформации способны к аморфизации, в частности, при деформации сдвигом под давлением (или ИПДК) [6, 9–10]. Вместе с тем большой интерес представляют исследования наноструктуры, полученной дополнительным отжигом аморфной фазы или путем измельчения микроструктуры методами ИПД.

Вместе с тем применение метода ИПДК к сплавам TiNi требует исследований, которые заключаются в экспериментальном определении режимов деформирования, позволяющих получать бездефектные заготовки с однородной структурой и повышенным комплексом физико-механических свойств [10]. Весьма важной задачей является также изучение эволюции структуры сплавов TiNi при ИПДК, ее особенностей в зависимости от параметров процесса, а также закономерностей формирования физико-механических свойств при измельчении структуры.

Известно, что термоциклирование (многократное охлаждение и нагрев соответственно ниже и выше точек мартенситного превращения) позволяет увеличить плотность дислокаций в сплавах TiNi в крупнозернистом состоянии. В результате последовательных циклов прямого и обратного мартенситного превращения в материале накапливаются остаточные дислокации и происходит дополнительное измельчение микроструктуры. Представляет интерес вопрос,

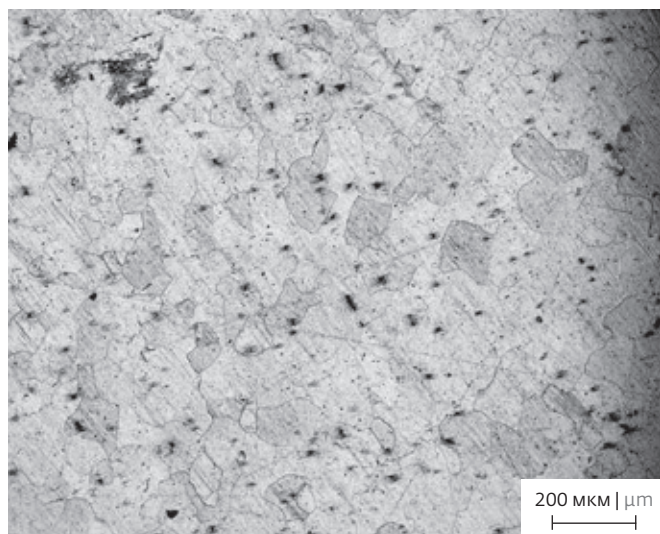


Рис.1. Структура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в крупнозернистом состоянии

Fig.1. The structure of the $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in the coarse-grained state

возможно ли путем термоциклирования дополнительно увеличить плотность дислокаций и измельчить микроструктуру в аморфизированных, нанокристаллических и ультрамелкозернистых состояниях. Термоциклическая стабильность свойств СПФ зависит от химического состава [11-15], предела текучести [16, 17], величины приложенного напряжения [18, 19] и размера элементов конструкции [17, 20]. Термоциклирование эквиатомных сплавов TiNi в свободном состоянии приводит к изменению температур мартенситного превращения и изменению их последовательности [21-25]. Это связано с увеличением плотности дефектов, возникающих при охлаждении при прямом мартенситном превращении, сопровождающемся образованием высоких внутренних напряжений [26]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных тематике термоциклических воздействий на сплавы TiNi, изменение стехиометрии сплава приводит к наличию особенностей в структуре и свойствах [27-29]. Данная работа посвящена исследованиям структурных особенностей и механического поведения сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в крупнозернистом, ультрамелкозернистом и нанокристаллическом состояниях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом настоящей работы является двухкомпонентный сплав системы TiNi – $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ производства США (Intrinsic Devices, г. Сан-Франциско). Сплав $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ – застехиометрический, основная фаза TiNi, имеет кристаллическую решетку B2 аустенита с ОЦК решеткой типа CsCl,

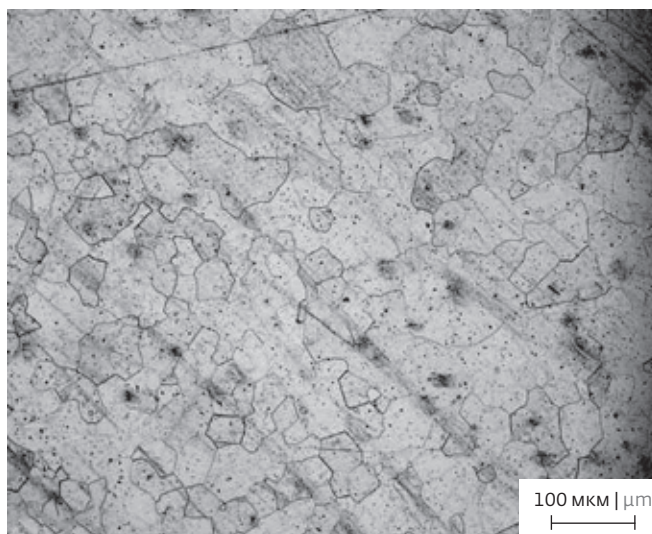


Рис.2. Структура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в состоянии после термоциклирования с максимальным количеством циклов

Fig.2. The structure of the $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy is in a state after thermal cycling with a maximum number of cycles

а дополнительная фаза обогащена никелем (Ti_2Ni_3). Сплавы, обогащенные Ni, имеют температуры мартенситных превращений, близкие к температуре тела человека ($M_H = 11^\circ C$, $A_K = 42^\circ C$) и относятся к классу медицинских [3].

Для формирования твердого раствора на основе TiNi осуществляли закалку сплавов из области гомогенности (от $800^\circ C$) в воду. При последующем нагреве закаленного сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ происходит распад твердого раствора с последовательным выделением избыточных фаз Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , и $TiNi_3$. Средний размер зерна закаленного сплава составлял 200 мкм. Для формирования ультрамелкозернистой структуры сплав TiNi был подвергнут 8 циклам по маршруту Vc при температуре $400^\circ C$. При этом степень деформации e заготовки составляла 6,4. В настоящей работе аморфизированные образцы сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ были получены методом ИПДК в "канавке" при комнатной температуре с числом оборотов $n=5$ под давлением 6 ГПа. Последующим отжигом при температуре $400^\circ C$ в них была сформирована НК-структура с размером зерна 20 нм.

Для выявления микроструктуры в крупнозернистом состоянии использовали травитель следующего состава: 60% H_2O + 35% HNO_3 + 5% HF. Исследование микроструктуры проводилось на оптическом металлографическом микроскопе OLYMPUS GX51, тонкую структуру материала изучали при комнатной температуре на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы в виде тонкой фольги, вырезанной методом электроэрозионной

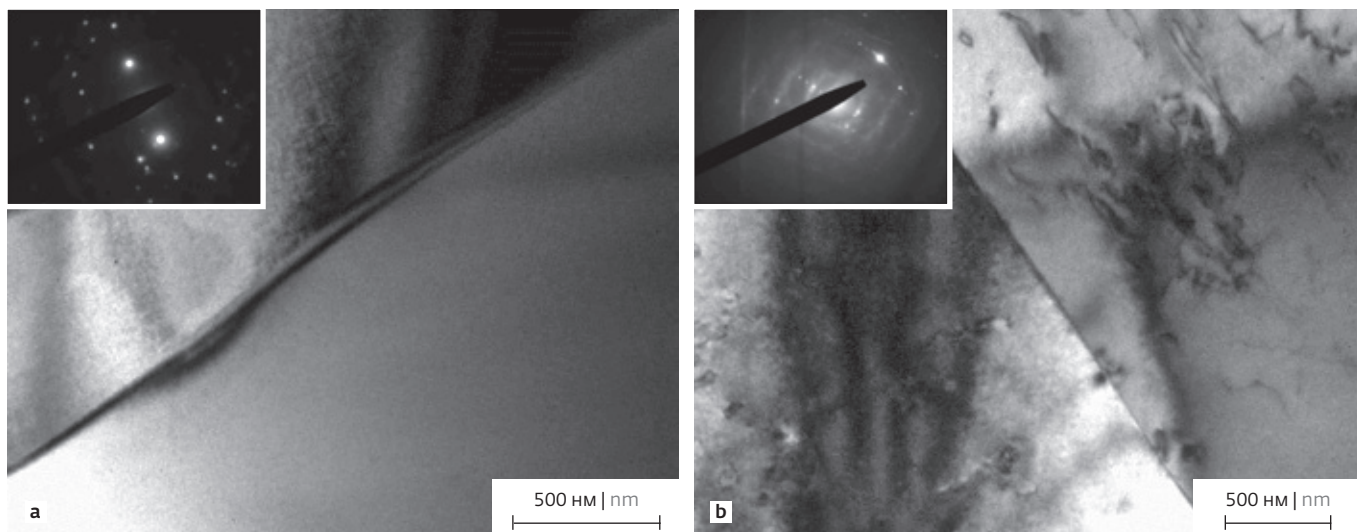


Рис.3. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в крупнозернистом состоянии: а – и после термоциклирования; б – ПЭМ
 Fig.3. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in coarse-grained state: a – and after thermal cycling; b – TEM

резки, изготавливали с помощью двухсторонней струйной электролитической полировки на установке "Терпол-5" в растворе 10%-ной хлорной кислоты и 90%-ного бутанола. Механические испытания на растяжение малых плоских образцов проводились при комнатной температуре со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ на Instron 5982 (ЦКП "Нанотех" ФГБОУ ВО УГАТУ). Образцы в исходном крупнозернистом (КЗ), ультрамелкозернистом (УМЗ) и нанокристаллическом (НК) состояниях подвергались термоциклированию с числом циклов "нагрев – охлаждение" n в пределах от 0 до 100 (представлены данные после максимального количества термоциклов). Циклы термоциклирования осуществлялись

путем охлаждения до температуры жидкого азота ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) и нагрева до $100\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$, что заведомо ниже и выше температур прямого и обратного мартенситного превращения M_k, A_k в КЗ-состоянии в данных сплавах, $t_{\text{выдержки}} = 3 \text{ мин.}$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно оптической металлографии, сплав $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ имеет при комнатной температуре аустенитную структуру с размером зерна около $65 \pm 5 \text{ мкм}$ (рис.1). После термоциклирования не происходит значительных изменений в структуре, в отдельных зернах можно наблюдать мартенситные пластины, сформированные в процессе термоциклирования,

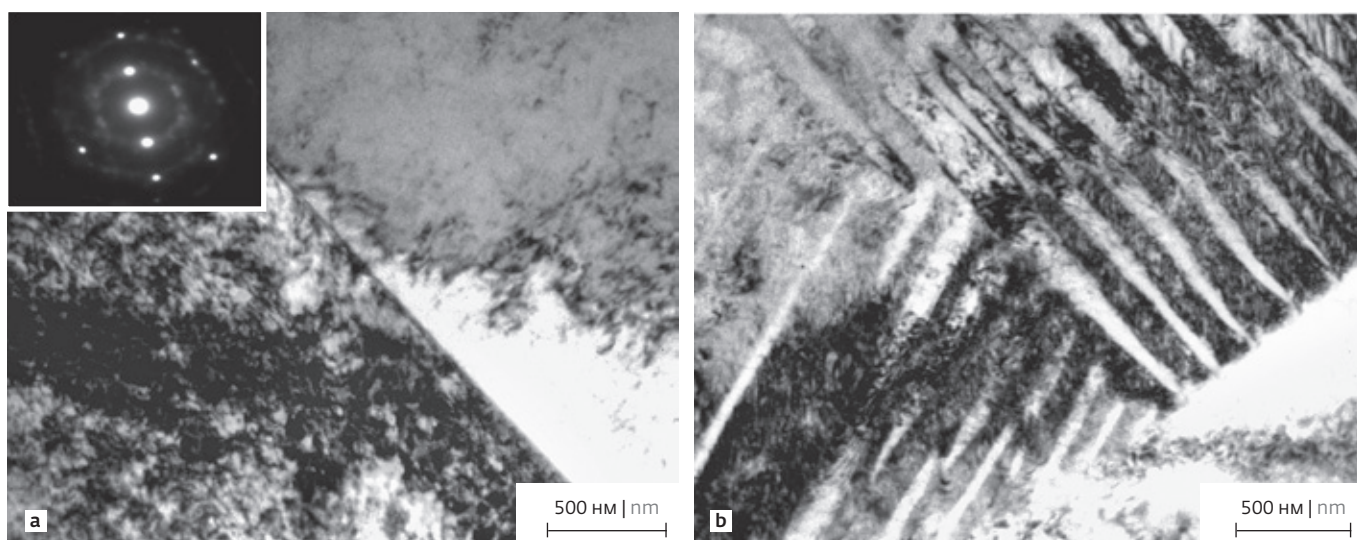


Рис.4. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в состоянии после термоциклирования и отжига при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$. ПЭМ
 Fig.4. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in the state after thermal cycling and annealing at a temperature of $150 \text{ }^\circ\text{C}$. TEM

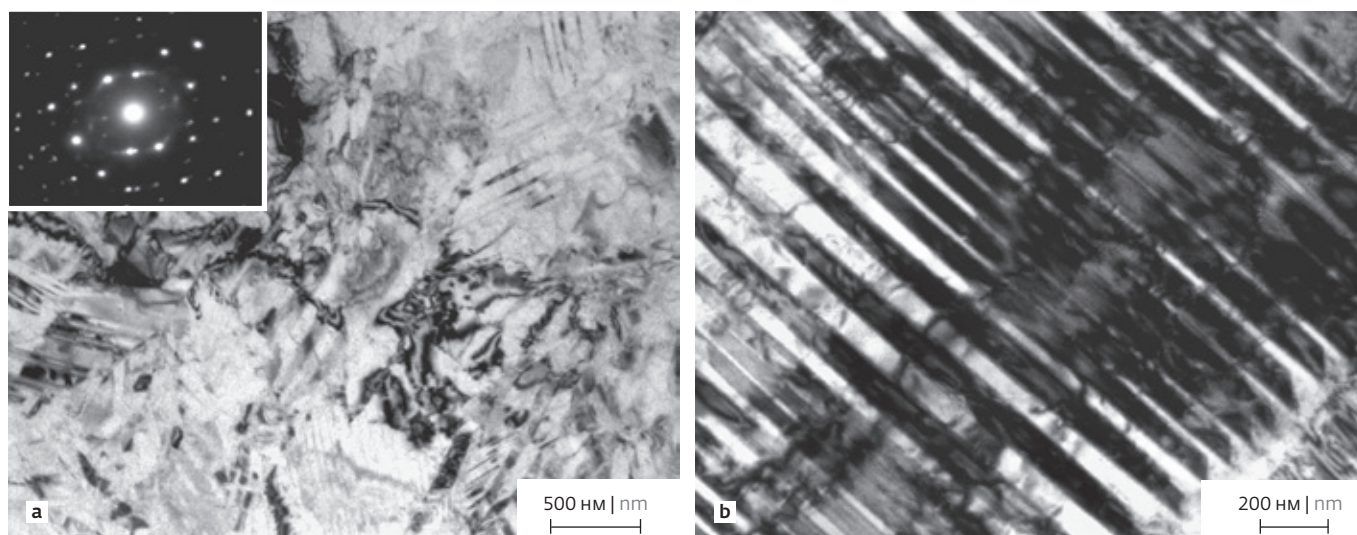


Рис.5. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в состоянии после термоциклирования и отжига при температуре 400 °С. ПЭМ
 Fig.5. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in the state after thermal cycling and annealing at a temperature of 400 °C. TEM

при этом значительных изменений в размере зерна не происходит (рис.2).

Анализ структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии показал, что в исходном состоянии наблюдаются чистые, свободные от дислокаций зерна и равновесные границы (рис.3а). Термоциклирование же приводит к образованию и накоплению дислокаций как в теле зерен, так и вблизи границ (рис.3б).

Последующие за термоциклированием отжиги при температурах 150 °С (рис.4) и 400 °С (рис.5) не приводят к кардинальным изменениям в структуре. Однако при температуре 150 °С в отдельных

областях наблюдается наличие пластин мартенсита В19', что может свидетельствовать о процессе выделения частиц и изменения состава матрицы (рис.4б). Структура после отжига 400 °С представляет собой неоднородную аустенитно-мартенситную структуру, что подтверждает предположение о процессах старения при данной температуре (рис.5).

В сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ после РКУП формируется фрагментированная структура с дислокациями внутри зерен, при этом средний размер зерна составляет 210 ± 5 нм. Дифракция, снятая с данного участка фольги, представляет собой четкие рефлексы, расположенные по концентрическим кольцам, которые

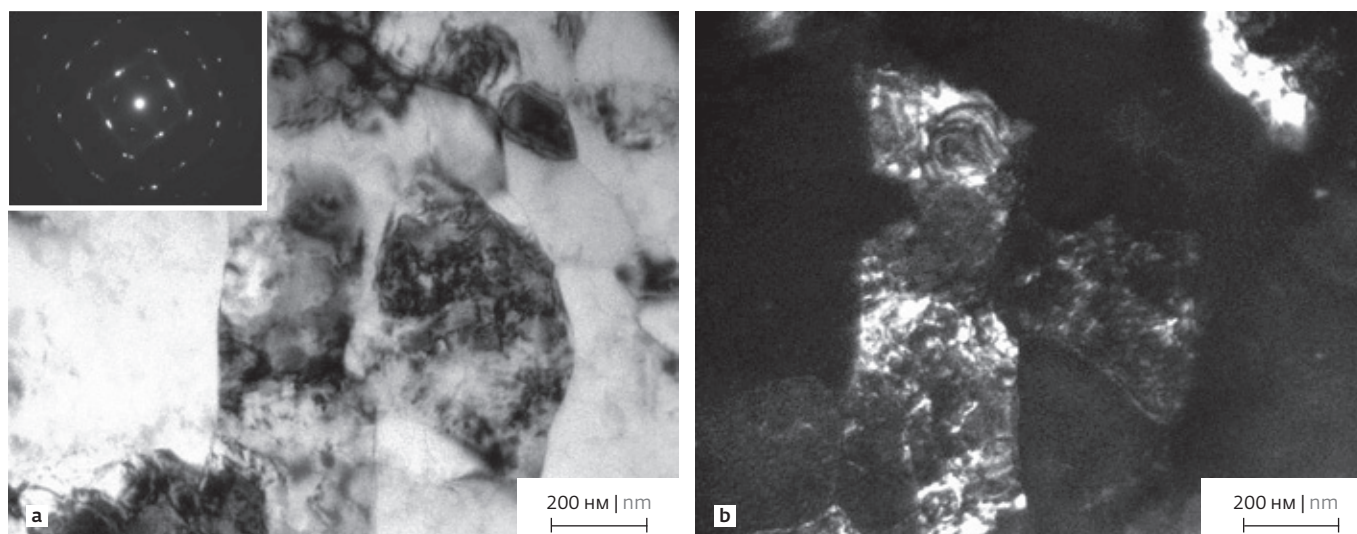


Рис.6. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в состоянии после РКУП: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение
 Fig.6. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in the state after ECAP: a – bright-field image; b – dark-field image

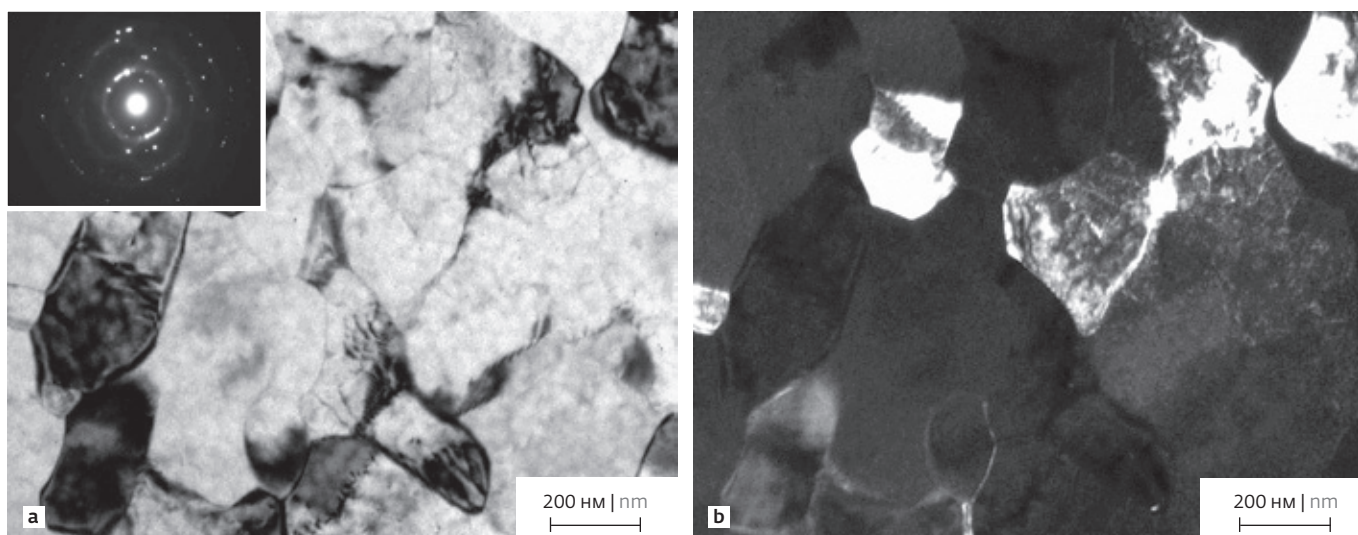


Рис.7. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в состоянии после РКУП и последующего термоциклирования: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Fig.7. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in the state after ECAP and subsequent thermal cycling: a – bright-field image; b – dark-field image

свидетельствуют о наличии зеренной структуры (рис.6).

Последующее термоциклирование данного сплава не приводит к существенным изменениям в структуре (рис.7). Размер зерна составляет около 200 ± 5 нм. Полученная картина микродифракции говорит о наличии зеренной и субзеренной структуры, при этом кольцо $(110)_{B2}$ имеет радиальное размытие, которое свидетельствует о наличии внутренних напряжений и дефектах кристаллического строения.

Нагрев при температуре 150 °C сохраняет структуру с высокой плотностью дислокаций внутри зерен, сложным дифракционным контрастом (толщинные и изгибные контура экстинкции), при этом средний размер зерна составляет 217 ± 5 нм, то есть изменения размера зерен не наблюдается. Электронограмма имеет кольцевой вид, который свидетельствует о наличии зеренной/субзеренной структуры (рис.8).

После термоциклирования и последующего отжига при температуре 400 °C в результате

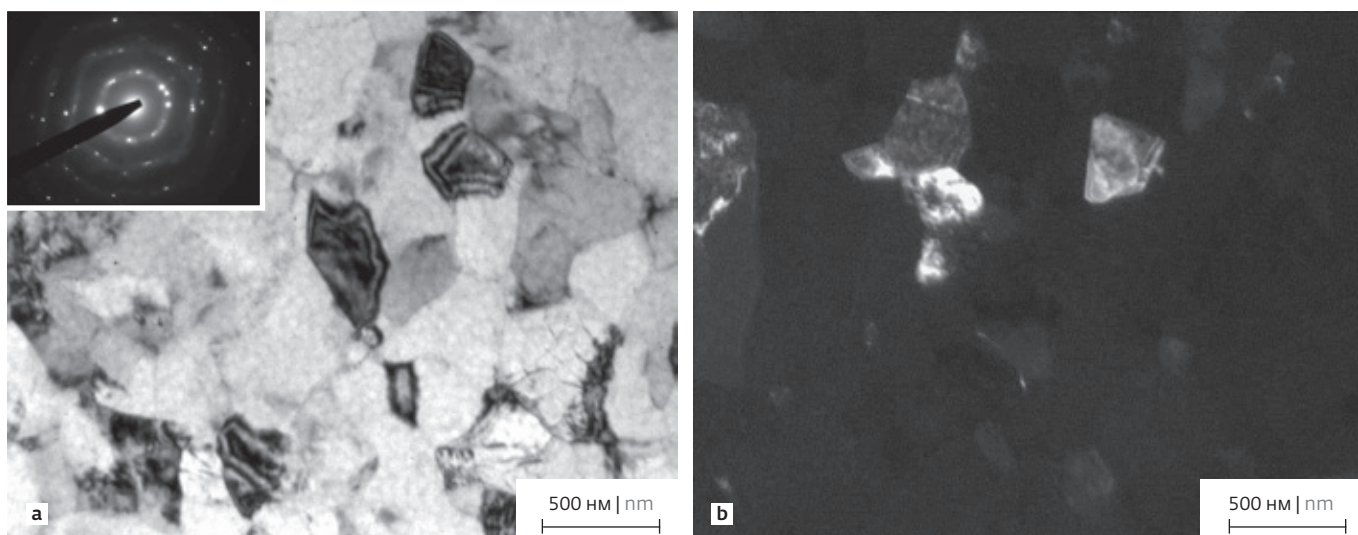


Рис.8. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в состоянии после РКУП, термоциклирования и нагрева при температуре 150 °C: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Fig.8. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in the state after ECAP, thermal cycling and heating at a temperature of 150 °C: a – bright-field image; b – dark-field image

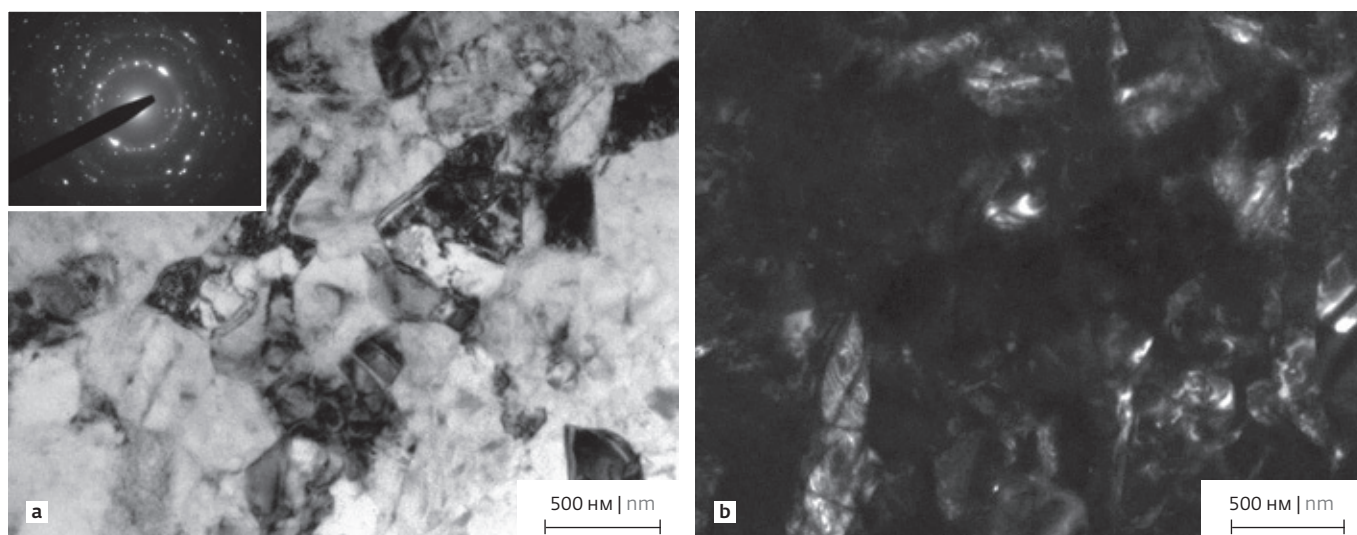


Рис.9. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в состоянии после РКУП, термоциклирования и отжига при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Fig.9. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in the state after ECAP, thermal cycling and annealing at a temperature of $400\text{ }^\circ\text{C}$: a – bright-field image; b – dark-field image

сложных процессов возврата/рекристаллизации и старения формируется зеренная и субзеренная структура с пониженной плотностью дислокаций, по сравнению с предыдущими состояниями. Внутри зерен наблюдаются микродвойники, сформированные в процессе термоциклирования и обеднения матрицы при старении (рис.9). Средний размер структурных элементов равен 170 ± 10 нм. На электронограмме кольца распадаются на отдельные рефлексы, что подтверждает наличие субзеренной

структуры. Наблюдается азимутальное размытие рефлексов, указывающее на наличие оставшихся внутренних напряжений в кристаллической решетке.

В результате ИПДК $N=5$ ($\gamma=419$) при комнатной температуре ($P=6$ ГПа) в сплаве формируется аморфно-нанокристаллическая структура со значительной долей аморфной фазы (рис.10). Средний размер зерен в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ колеблется в диапазоне 25–30 нм. Области с повышенной долей НК-составляющей чередуются с областями,

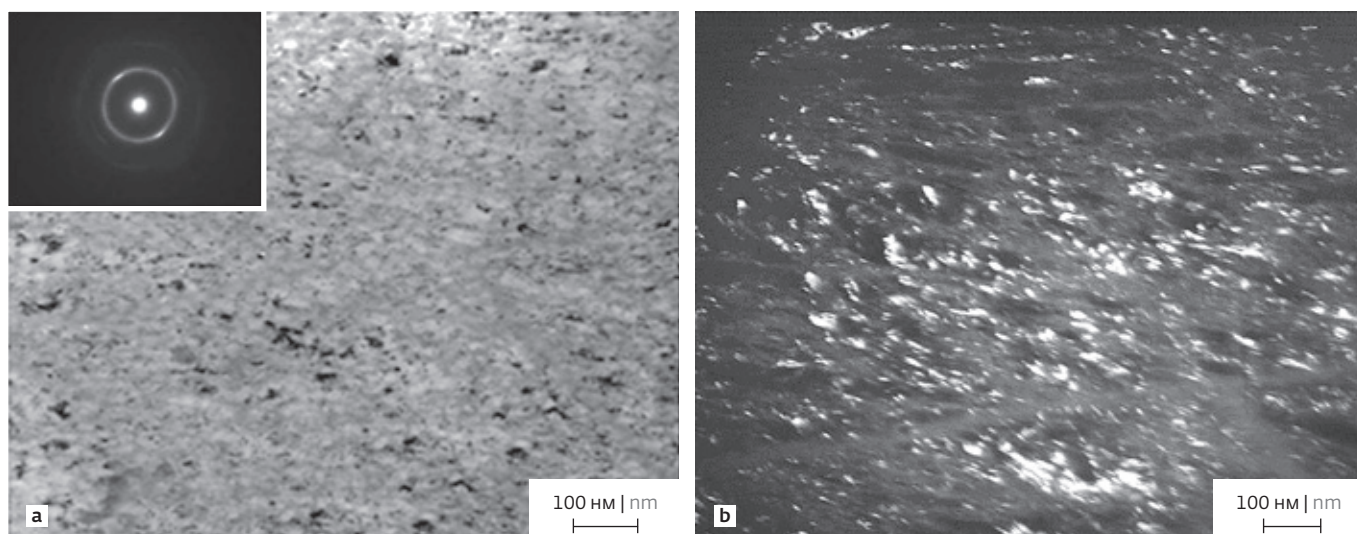


Рис.10. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ после ИПДК $n=5$: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Fig.10. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy after HPT $n=5$: a – bright-field image; b – dark-field image

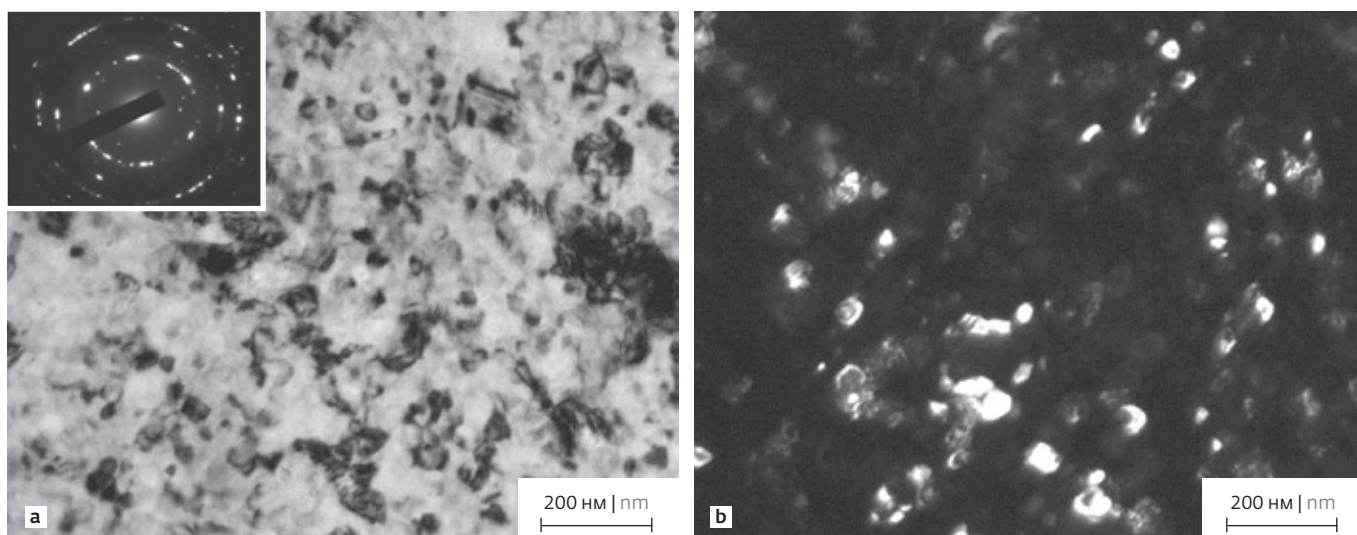


Рис.11. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ после ИПДК и последующего отжига при температуре 400 °С: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Fig.11. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy after HPT and subsequent annealing at a temperature of 400 °C: a – bright-field image; b – dark-field image

состоящими из аморфной фазы. Появление аморфных полос (аморфных областей), вероятно, связано с локализацией деформации в полосах сдвига. Электронограмма, полученная с аморфно-нанокристаллических участков, представлена гало от аморфной фазы, а также уширенными отражениями от плоскостей V_2 -решетки.

Отжиг при температуре 400 °С приводит к существенным изменениям в структуре. Происходит полная кристаллизация образца и увеличение размера зерен до 40 ± 3 нм (рис.11). Электронограмма

при этом представляет собой набор концентрических колец с распределенными по ним точечными рефлексами, которые свидетельствуют о наличии зеренной структуры.

Термоциклирование нанокристаллического состояния приводит к формированию в отдельных зернах сложной дислокационной структуры, хотя в других зернах этого не наблюдается, что, вероятно, связано с блокировкой мартенситного превращения из-за размерного фактора зерна (рис.12).

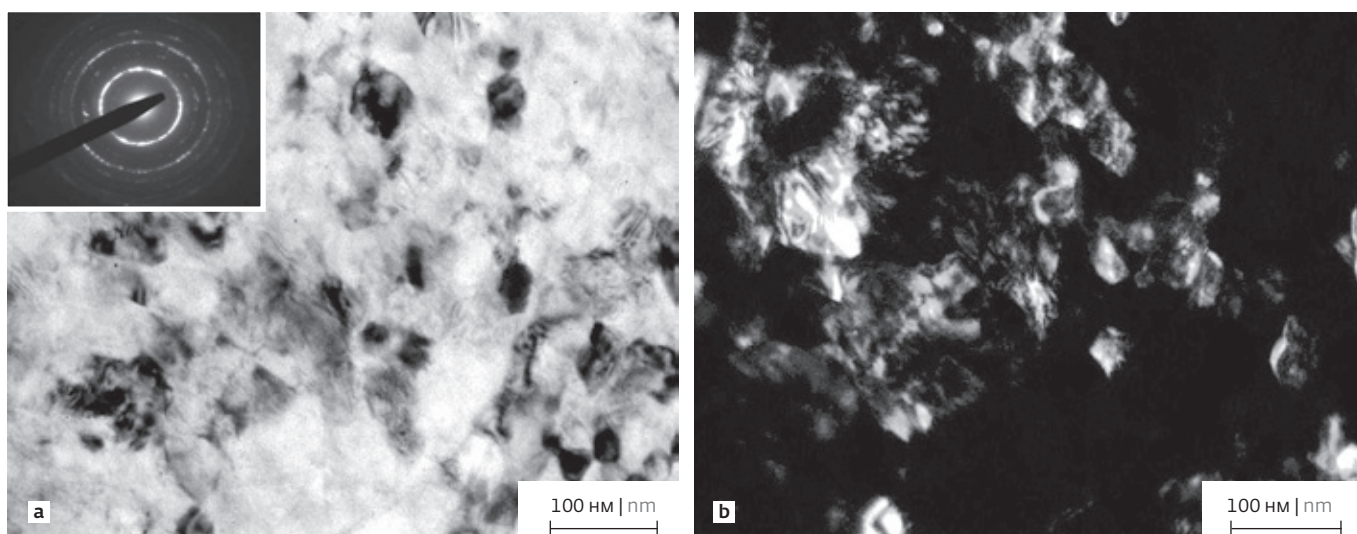


Рис.12. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в нанокристаллическом состоянии с последующим термоциклированием: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Fig.12. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in nanocrystalline state with subsequent thermal cycling: a – bright-field image; b – dark-field image

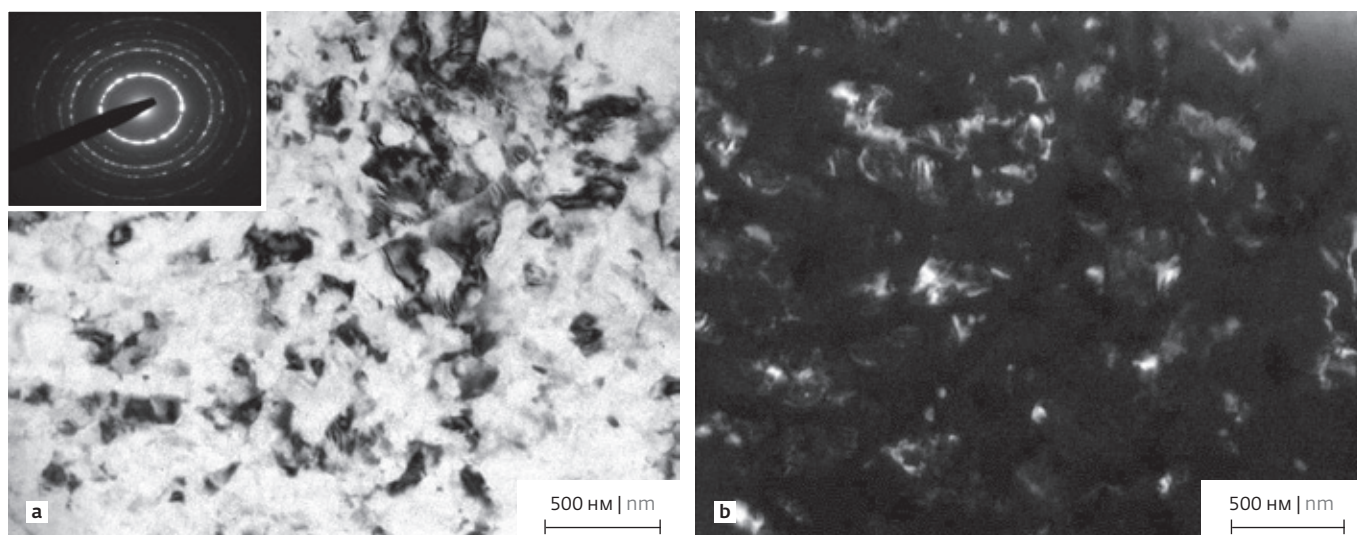


Рис.13. Микроструктура сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в нанокристаллическом состоянии с последующим термоциклированием и отжигом при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение

Fig.13. Microstructure of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in nanocrystalline state with subsequent thermal cycling and annealing at a temperature of $400\text{ }^{\circ}\text{C}$: a – bright-field image; b – dark-field image

Последующий отжиг при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ после термоциклирования приводит к тому, что средний размер зерна становится около $80\pm 5\text{ nm}$, наблюдается

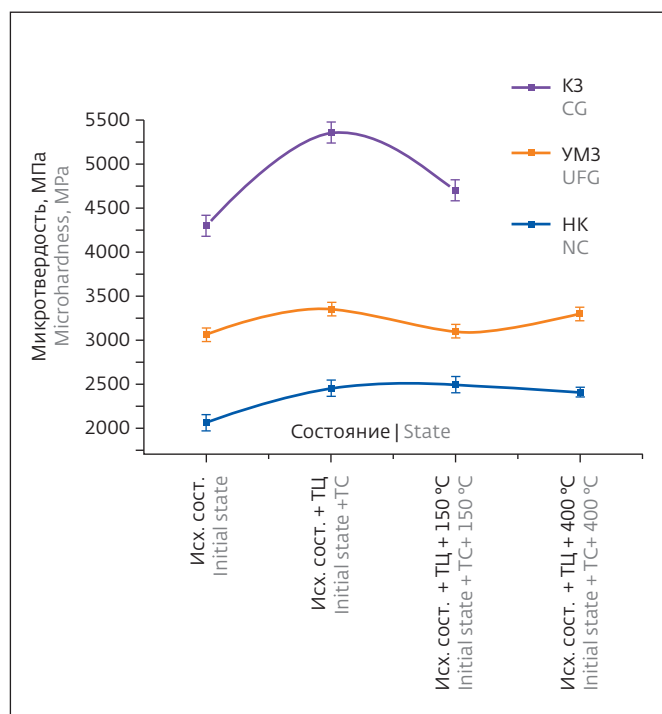


Рис.14. Графики зависимости микротвердости сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в крупнозернистом, ультрамелкозернистом и нанокристаллическом состояниях

Fig.14. Graphs of the microhardness of the $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in coarse-grained, ultrafine-grained and nanocrystalline states

наличие нанодвойников $(001)_{B19}$ в отдельных зернах (рис.13).

Исследования показали, что микротвердость сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в КЗ-состоянии в результате термоциклирования несколько повысилась (рис.14). Также наблюдается повышение микротвердости в результате термоциклирования в УМЗ-состоянии. Однако последующий нагрев сплава до температуры $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перевод его в аустенитное состояние

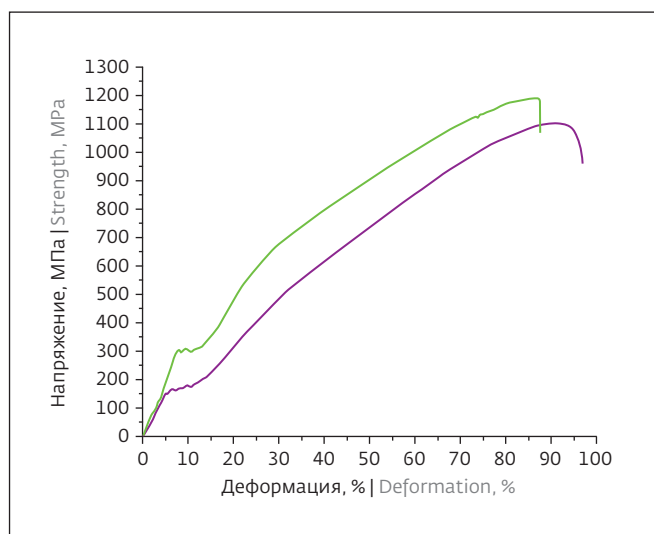


Рис.15. Условные кривые "напряжение – деформация" сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в крупнозернистом состоянии: 1 – до термоциклирования; 2 – после термоциклирования

Fig.15. Stress-strain curves of the $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in a coarse-grained state: 1 – before thermal cycling; 2 – after thermal cycling



Таблица 1. Механические свойства сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$
 Table 1. Mechanical properties of $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy

Состояние State	Механические свойства Mechanical properties				
	σ _м , МПа МПа	σ _в , МПа МПа	σ _т , МПа МПа	ψ, %	δ, %
КЗ CG	180	1100±33	550	28	55
КЗ + ТЦ CG + TC	300	1180±30	650	29	45
УМЗ UFG	250	1350±40	1050	31	25
УМЗ + ТЦ UFG + TC	380	1700±60	1300	24	40
УМЗ + ТЦ + отжиг 150 °С UFG + TC + annealing 150 °С	320	1380±40	1100	31	38
УМЗ + ТЦ + отжиг 400 °С UFG + TC + annealing 400 °С	250	1600±50	1200	29	30

приводит к понижению микротвердости до прежнего уровня. В то же время в случае отжига при температуре 400 °С значения микротвердости близки к уровню после термоциклирования как в крупнозернистом, так и в ультрамелкозернистом состояниях. После термоциклирования НК-состояния его микротвердость заметно повышается – с 4300 до 5350 МПа. При последующем нагреве при температуре 150 °С происходит незначительное

понижение микротвердости, но значение заметно выше исходного НК-состояния.

Полученные результаты механических испытаний представлены в табл.1 и на графиках условных кривых "напряжение – деформация" (рис. 15-16).

Значения предела прочности (σ_B), предела текучести (σ_T), предела фазовой текучести (σ_M), относительного удлинения до разрушения (δ), относительного сужения (ψ) были рассчитаны по данным

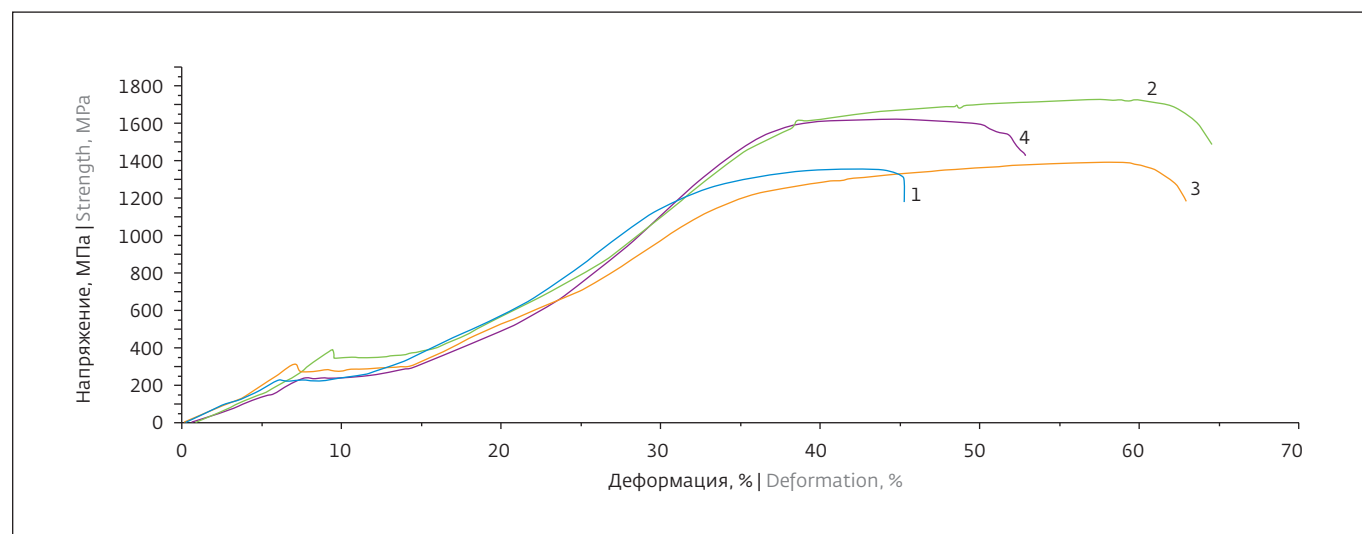


Рис.16. Условные кривые "напряжение – деформация" сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в ультрамелкозернистом состоянии: 1 – исходное до термоциклирования; 2 – после термоциклирования; 3 – термоциклирование + нагрев 150 °С; 4 – термоциклирование + отжиг 400 °С

Fig.16. Stress-strain curves of the $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ alloy in the ultrafine-grained state: 1 – initial before thermal cycling; 2 – after thermal cycling; 3 – thermal cycling + heating 150 °С; 4 – thermal cycling + annealing 400 °С



испытаний на трех образцах. В табл.1 представлены средние значения.

В сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в КЗ-состоянии наблюдается повышение прочности и небольшое снижение пластичности после термоциклирования, это объясняется тем, что в процессе фазового наклепа происходит накопление дислокаций, которые повышают предел дислокационной текучести. Также заметно повышается предел фазовой текучести. Это свидетельствует о том, что необходимо прикладывать большее напряжение для протекания мартенситного превращения.

РКУП позволяет достигать высоких значений σ_B , σ_M . Последующее термоциклирование повышает предел прочности до 1700 МПа, сохраняя при этом высокие значения пластичности. В состоянии после термоциклирования и последующего нагрева при температуре 150 °С наблюдается повышение фазового предела текучести (σ_M) до 320 МПа. Отжиг при температуре 400 °С снижает прочность по сравнению с состоянием после термоциклирования до 1600 МПа. Также наблюдается резкое снижение фазового предела текучести до исходного значения.

ОБСУЖДЕНИЕ

В сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ ПЭМ исследования показали, что РКУП формирует анизотропную фрагментированную структуру с повышенной плотностью дислокаций. После ИПДК и отжига при температуре 400 °С размер зерна в данном сплаве составляет около 30 нм. Размер зерна после термоциклирования заметно не изменился, однако в нанозернах можно наблюдать дислокации и двойники мартенсита. Исследования показали, что микротвердость УМЗ-сплава в результате термоциклирования заметно повышается по сравнению со значениями в КЗ-состоянии. Это указывает на более интенсивное накопление дислокаций и дефектов при термоциклировании УМЗ-сплава. При последующем отжиге при 400 °С термоциклированного КЗ-сплава его микротвердость понижается почти до исходных значений, когда после аналогичного отжига УМЗ-сплава его микротвердость снижается, но остается значительно выше, чем в исходном состоянии. Микротвердость аморфизированного сплава в результате термоциклирования практически не изменилась, так как в аморфном материале мартенситные превращения не происходят. В то же время после термоциклирования НК-сплава его микротвердость заметно повышается до 5400 МПа. Таким образом, в НК-сплава $TiNi$ с размером зерна около 20 нм (при котором обычно считается, что превращение $B2 \rightarrow B19'$ подавлено) термоциклирование так же приводит к зарождению и накоплению дислокаций в нанозернах и увеличению микротвердости.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что термоциклирование положительно влияет на механические свойства сплавов $TiNi$, так как происходит повышение предела прочности и фазовой текучести с сохранением высоких показателей относительного удлинения в различных состояниях. Оптимального сочетания высоких значений прочности и пластичности удастся достичь в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ комбинацией РКУП + термоциклирование. Предел прочности в этом состоянии примерно равен значению, полученному в состоянии после ИПДК.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-72-00075). Механические испытания на растяжение выполнены с использованием оборудования ЦКП "Нанотех" ФГБОУ ВО УГАТУ.

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.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. Is. 5. PP. 511-678.
2. Yamauchi K., Ohkata I., Tsuchiya K., Miyazaki S. Shape Memory and Superelastic Alloys: Technologies and Applications. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011. 232 p.
3. Lecce L., Concilio A. Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structural and Biomedical Applications. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2015. 934 p.
4. Zhang J., Somsen C., Simon T., Ding X., Hou S., Ren S., Ren X., Eggeler G., Otsuka K., Sun J. Leaf-like dislocation substructures and the decrease of martensitic start temperatures: a new explanation for functional fatigue during thermally induced martensitic transformations in coarse-grained Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. Acta Mater. 2012. V. 60. PP. 1999-2006
5. Bowers M.L., Chen X., De Graef M., Anderson P.M., M.J. Characterization and modeling of defects generated in pseudoelastically deformed NiTi microcrystals, M.L. Bowers, Mills Scr. Mater. 2014. V. 78-79. PP. 69-72.
6. Pushin V.G., Gunderov D.V., Kourov N.I., Yurchenko L.I., Prokofiev E.A., Stolyarov V.V.,



- Zhu Y.T., Valiev R.Z. Nanostructures and phase transformations in TiNi shape memory alloys subjected to severe plastic deformation. *Ultrafine grained materials III*, TMS, Charlotte: NC, USA. 2004. PP. 481–486.
7. Waitz T., Kazykhanov V., Karnthaler H.P. Martensitic phase transformation in nanocrystalline NiTi studied by TEM. *Acta Mater.*, 2004, A.52, PP. 137–147.
 8. Delville R., Malard B., Pilch J., Sittner P., Schryvers D. Transmission electron microscopy investigation of dislocation slip during superelastic cycling of Ni-Ti wires. *International Journal of Plasticity*. 2011. V. 27. Is. 2. PP. 282–297.
 9. Gunderov D.V., Lukyanov A.V., Prokofiev E.A., Pushin V.G. Mechanical properties of the nanocrystalline Ti_{49.4}Ni_{50.6} alloy, produced by High Pressure Torsion. *Eur. Phys. J.*, 158, 53–58 (2008).
 10. Gunderov D.V., Lukyanov A.V., Prokofiev E.A., Kilmametov A.R., Pushin V.G., Valiev R.Z. Mechanical properties and martensitic transformations in the nanocrystalline Ti_{49.4}Ni_{50.6} alloy produced by high pressure torsion. *Materials Science and Engineering A* 503 (2009). PP. 75–77.
 11. Sedmak P., Sittner P., Pilch J., Curfs C. Instability of cyclic superelastic deformation of NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction. *Acta Mater.* 2015. V. 94. PP. 257–270.
 12. Simon T., Kröger A., Somsen C., Dlouhy A., Eggeler G. On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater.* 2010. V. 58. PP. 1850–1860.
 13. Eggeler G., Hornbogen E., Yawny A., Heckmann A., Wagner M. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V. 378. PP. 24–33.
 14. Kim J.I., Miyazaki S. Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9at.%Ni alloy. *Acta Mater.* 2005. V. 53. PP. 4545–4554.
 15. Delville R., Malard B., Pilch J., Sittner P., Schryvers D. Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni-Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy. *Acta Materialia*. 2010. V. 58. Is. 13. PP. 4503–4515.
 16. Wang X., Kustov S., Li K., Schryvers D., Verlinden B., Van Humbeeck J. Fundamental Development on Utilizing the R-phase Transformation in NiTi Shape Memory Alloys. *Acta Mater.* 2015. V. 82. PP. 231–239.
 17. Ahadi A., Sun Q. Stress-induced nanoscale phase transition in superelastic NiTi by in situ X-ray diffraction. *Acta Materialia*. 2015. V. 90. PP. 272–281.
 18. Yawny A., Sade M., Eggeler G. Pseudoelastic cycling of ultra-fine-grained NiTi shape-memory wires. *Z. Metallkd.* 2005. V. 96. PP. 608–618.
 19. Malard B., Pilch J., Sittner P., Gartnerova V., Delville R., Schryvers D., Curfs C. Microstructure and functional property changes in thin NiTi wires heat treated by electric current -High energy X-ray and TEM investigations. *Functional Materials Letters*. 2009. V. 2. Is. 2. PP. 45–54.
 20. Waitz T., Tsuchiya K., Antretter T., Fischer F.D. Phase Transitions at the Nanoscale in Functional Materials. *MRS Bull.* 2009. V. 34. Is. 11. PP. 814–821.
 21. Waitz T., Kazykhanov V., Karnthaler H.P. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM / T. Waitz., *Acta Mater.* 2004. V. 52. Is. 1. PP. 137–147.
 22. Ahadi A., Sun Q. Effects of grain size on the rate-dependent thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi. *Acta Materialia*. 2014. V. 76. PP. 186–197.
 23. Peterlechner M., Waitz T., Karnthaler H.P. Nanoscale amorphization of severely deformed NiTi shape memory alloys. *Scr. Mater.* 2009. V. 60. PP. 1137–1140.
 24. Kockar B., Karaman I., Kim J.I., Chumlyakov Y., Sharp J., Yu C. Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy. *Acta Mater.* 2008. V. 56. PP. 3630–3646.
 25. Peterlechner M., Bokeloh J., Wilde G., Waitz T. Study of relaxation and crystallization kinetics of NiTi made amorphous by repeated cold rolling. *Acta Materialia*. 2010. V. 58. Is. 20. PP. 6637–6648.
 26. Miyazaki S., Kohiyama Y., Otsuka K., Duerig T.W. Effects of Several Factors on the Ductility of the Ti-Ni Alloy. *Mater. Sci. Forum*. 1990. V. 56–58. PP. 765–770.
 27. Elahinia M., Moghaddam N.S., Andani M.T., Amerinatanzi A., Bimber B.A., Hamilton R.F. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review. *Progress in Materials Science*. 2016. V. 83. PP. 630–663.
 28. Liu Y., Liu Y., Van Humbeeck J. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in TiNi. *Acta Mater.* V. 47. No. 1. PP. 199–209 (1999).
 29. Miyazaki S. Imai T., Igo Y., Otsuka K. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys. *Metall. Trans. A*. 1986. V. 17. PP. 115–120.

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