



## ФІРСТОВ

Георгій Сергійович – доктор фізико-математичних наук, заступник директора з наукової роботи Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

## ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ: СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ

За матеріалами наукової доповіді на засіданні Президії НАН України 21 березня 2018 року

*Доповідь присвячено дослідженням функціональних матеріалів з пам'яттю форми. Зазначено, що промислові сплави з пам'яттю форми мають низку недоліків, а їх застосування в медицині гальмується насамперед їх неповною біосумісністю. В Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України вперше було створено новітній клас функціональних матеріалів – високоентропійні сплави з пам'яттю форми, які мають політшені фізико-механічні характеристики, що дозволяє вийти на новий рівень їх використання не лише в автобудівній, авіакосмічній, енергетичній та видобувній галузях індустрії, а й, що найважливіше, у медичній сфері.*

**Ключові слова:** функціональні матеріали з пам'яттю форми, мартенситні перетворення, високоентропійні сплави.

Фізика фазових перетворень, зокрема мартенситних, що зумовлюють функціональні властивості матеріалів з пам'яттю форми, є важливим сучасним напрямом фізики твердого тіла, фізики металів та матеріалознавства. У функціональних матеріалах мають місце фазові перетворення, за рахунок яких можна використовувати перетворення енергії, що забезпечує відгук (зворотний зв'язок) при зміні незалежних термодинамічних параметрів. Мартенситні перетворення внаслідок певних структурних особливостей можуть супроводжуватися механічними ефектами (надпружність, пам'ять форми, висока демпфувальна здатність), а речовини, в яких вони відбуваються, дістали загальну назву – матеріали з пам'яттю форми. Серед широкого спектра різноманітних функціональних матеріалів вони впевнено посіли своє місце у середині 1990-х років [1, 2].

Щоправда, чекати цього визнання довелося близько 60 років, оскільки перше повідомлення про незвичну гумоподібну деформаційну поведінку в золото-кадмієвих сплавах зробив

шведський учений Арне Оландер ще у 1932 р. [3]. І хоча через 20 років Т. Рід зі співавторами [4, 5] на тому самому сплаві Au–Cd та на In–Tl слушно пов'язали таку поведінку з бездифузійним фазовим перетворенням, ці роботи залишилися непоміченими аж до 1963 р., коли В. Бюлер, Дж. Джілфріч та Р. Вілей [6] опублікували роботу, в якій явище, яке зараз називають *ефектом пам'яті форми* (shape memory effect), було продемонстровано на інтерметалічній сполуці Ti–Ni. Мабуть, той факт, що цю роботу було виконано в добре відомому й дотепер науково-технічному центрі — U.S. Naval Ordnance Laboratory, а також незвичні для інтерметалідів високі механічні характеристики викликали інтерес у всьому світі не лише до самого матеріалу, який відтоді називають *ніттинолом* (англійська аббревіатура Ni–Ti Naval Ordnance Laboratory), а й до ефекту пам'яті форми. З іншого боку, в 1949 р. видатний металофізик Г.В. Курдюмов спільно з професором Л.Г. Хандросом виявив явище термопружної рівноваги при фазових перетвореннях мартенситного типу (ефект Курдюмова), яке він передбачив ще в 1948 р. (статті за цією темою зведено у книзі [7]). Подальші роботи школи Курдюмова стали основою для розуміння механізму відновлення форми.

Одним із головних результатів було встановлення того факту, що мартенситні (бездифузійні) перетворення — це явище, притаманне не тільки сталлям, а є загальним типом фазових перетворень у металах та сплавах [8]. Започаткована теорія дозволила пояснити такі «аномалії» мартенситних перетворень, як висока швидкість зароджування і росту мартенситних кристалів, зупинення їх росту, визначити умови, за яких відбуваються мартенситні перетворення. Крім того, було передбачено два нових явища: повільний прогрес перетворення за низьких температур та існування «пружних» кристалів мартенситних фаз [9]. У роботі [10], яку було виконано в Інституті металофізики АН УРСР, Г.В. Курдюмов і Л.Г. Хандрос вперше описали явище термопружної рівноваги фаз. Це явище впливало зі збереження когерентності між мартенситною та аустенітною

(матричною) фазами. Було висловлено припущення, що, оскільки зміна термодинамічного потенціалу при досягненні мартенситним кристалом певного розміру набуває вигляду

$$R = -\Delta\Phi + E_{\text{пов}} + E_{\text{пруж}},$$

де  $\Delta\Phi$  — зміна термодинамічного потенціалу при переході в іншу структурну модифікацію,  $E_{\text{пов}}$  і  $E_{\text{пруж}}$  — поверхнева та пружна енергії, то функція  $R$  може досягти мінімуму за певного розміру зростаючого кристала. При збереженні структурної когерентності має встановитися термопружна рівновага фаз, яка порушується в разі зміни температури (при нагріванні кристали починають цезати, а при охолодженні — зростати) і встановлюється знову до наступної зміни температури. У роботі [12] такий обернений рух кристалів з температурою було встановлено експериментально за допомогою *in situ* світлової мікроскопії, причому кристали мартенситу, що при охолодженні утворювалися останніми, при нагріванні зникали у першу чергу. У 1980 р. було зареєстровано відкриття № 239 «Явище термопружної рівноваги при фазових перетвореннях мартенситного типу — ефект Курдюмова». Як тільки дослідники у світі пов'язали повне відновлення форми з термопружним характером мартенситного перетворення, стала зрозумілішою природа ефекту пам'яті форми (ЕПФ). Кристалографії, термодинаміці та кінетиці мартенситних перетворень, структурі та мікроструктурі мартенситних фаз присвячено сотні оригінальних робіт, результати яких узагальнено в [7, 11–17]. На сплавах на основі Ti–Ni, міді, заліза та ін. показано, що при атермічній термопружній кінетиці мартенситного перетворення вдається втримати когерентність між аустенітом та мартенситом і таким чином уникнути пластичної деформації, яка супроводжує нетермопружні мартенситні перетворення, що відбуваються за вибуховою атермічною кінетикою. Не дивно, що при узагальненні характеристик ЕПФ на різних матеріалах найкращими з них визнали сплави на основі Ti–Ni та міді, в яких має місце термопружне мартенситне перетворення [1, 2, 18–21]. Саме ці сплави починаючи із середини 1990-х років стали єдиними широко вико-

ристовуваними промисловими матеріалами з ЕПФ.

Обидва види промислових сплавів з пам'яттю форми досліджувалися дуже ретельно. Так, у своїй монографії Г. Варлімонт і Л. Ділай [13] підбили підсумок вивченню мідних сплавів ще в 1974 р., тоді як К. Ооцука виклав особливості фізичного матеріалознавства Ti-Ni тільки у 2005 р. [21]. Інтерметалічна сполука Ti-Ni майже за всіма функціональними показниками є більш привабливою порівняно зі сплавами на мідній основі (переважно на основі Cu-Al-Ni та Cu-Zn-Al) — відновлювані оборотні деформації при однократній пам'яті форми для Ti-Ni майже вдвічі більші, а при ефекті надпружності ці деформації більші у 4–5 разів для полікристалів. Тим не менш, мідні сплави з ЕПФ при прийнятних функціональних показниках мають свої переваги — дещо ширший температурний інтервал використання, менша складність та ціна виготовлення, краща оброблюваність, менша загальна ціна напівфабрикатів. Так чи інакше, саме ці матеріали набули широкого застосування, причому Ti-Ni використовують насамперед у медицині (надпружні стенти, стоматологічні інструменти тощо), і це застосування залишається найуспішнішим, хоча є й інші приклади — надпружні оправки окулярів, підтримувачі бра, перше і далеко не останнє застосування в авіації (з'єднувач трубопроводів на винищувачі Grumman F-14), затискачі електричних з'єднань тощо [1, 2, 20]. Цікавим прикладом використання силових характеристик Ti-Ni є його застосування у пристрої для розколювання кам'яних порід [22]. Генерація реактивних напружень величиною 500–600 МПа гарантує безпечне розколювання великих блоків граніту або мармуру. Одним із багатьох застосувань мідних сплавів є Proteus Gas Valve — спеціально розроблений клапан з пружиною зі сплаву Cu-Zn-Al для відсікання газу в разі виникнення загоряння у газових мережах [1]. Загалом у світі зареєстровано понад 10 тис. патентів, що стосуються матеріалів з пам'яттю форми. Це відображує не лише визнання очевидних вигод у керованих температурою чи механічним напруженням

деформаціях, а й усвідомлення здатності матеріалів з ЕПФ до перетворення термічної (електричної) енергії на механічну роботу, а отже, їх конкурентоспроможності при використанні у силових приводах.

Оскільки кристалографія і термодинаміка мартенситних перетворень та механізм ЕПФ у Ti-Ni [21] та сплавах на основі міді [13, 20] є доволі зрозумілими, більшість сучасних досліджень цих матеріалів зосереджені на вдосконаленні технологій їх отримання та підвищенні функціональних характеристик для конкретних випадків застосування. Втім, безумовно, є перспектива для подальшого розвитку матеріалів з пам'яттю форми, розширення температурного інтервалу їх застосування, яка має як наукове, так і суто практичне підґрунтя.

Зокрема, думки про практичне застосування матеріалів з високими температурами ЕПФ у автомобільній, гірничовидобувній, авіакосмічній галузях зумовили потребу в аналізі ситуації з наявними можливостями щодо реалізації мартенситних перетворень та ЕПФ за температур, вищих від температури промислових сплавів з ЕПФ. Подальше застосування сплавів з пам'яттю форми у медицині стримується тим, що за своїм складом промислові матеріали не є біосумісними. Крім того, термічний ЕПФ не може забезпечити частоту спрацьовування, вищу за 1 Гц. Саме такими були головні недоліки сплавів з ЕПФ наприкінці ХХ ст. Наступний розділ присвячений високотемпературним сплавам з ЕПФ як граничному випадку, для якого недоліки сплавів з ЕПФ взагалі проявляються найбільш інтенсивно.

**Високотемпературні сплави з пам'яттю форми.** Отже, для того щоб відрізнити низькотемпературні сплави з ефектом пам'яті форми (НСПФ), у тому числі промислові, від високотемпературних (ВСПФ), визначимо ВСПФ-сплави як такі, в яких зворотне мартенситне перетворення починається за температури понад 390 К в умовах відсутності напружень при будь-якій термомеханічній обробці. Це визначення може охоплювати сплави, які мають пряме мартенситне перетворення ( $M_{\Pi}$  — температура початку прямого мартенситного

перетворення,  $M_K$  — температура його завершення) нижче 390 К, але виключає сплави зі зворотним мартенситним перетворенням вище 390 К, температури якого знижуються нижче 390 К при термічному циклуванні завдяки механічній чи термічній стабілізації, або які

**Таблиця 1. Високотемпературні сплави з ефектом пам'яті форми, тип мартенситних перетворень (МП) та найвищі досяжні температури мартенситних перетворень для цих систем [23]**

Тип МП	Склад	Найвища Т, К
<i>Загальновідомі ВСПФ-сплави</i>		
$\gamma \leftrightarrow \epsilon$	Co + Ni, Si, Ge, Al	900
	FeMnSi + Co, Ni, Cr	470
$L2_1 \leftrightarrow 2H$ $\downarrow$ $B2 \leftrightarrow 18R$	CuAlNi + Mn, Ti, V, Zn	470
	CuAlAg, CuAlNb	650
$B2 \leftrightarrow L1_0$	NiMn + Al, Ti, Cu, Co, Cr	1170
	NiAl + Fe, V, Cu, Co, Ag, Re	1120
$B2 \leftrightarrow B19$	(Ni-X)Ti, X-Pt, Pd, Au, Rh	1300
$B2 \leftrightarrow B19'$	Ni(Ti-Y), Y-Hf, Zr	620
<i>Нещодавно виявлені ВСПФ-сплави</i>		
$B2 \leftrightarrow B19'$ $B2 \leftrightarrow ?$ $B2 \leftrightarrow B33$	Інтерметаліди Zr-Zr(Cu-X) X- Ni, Co, Ti; ZrRh, ZrIr, Zr(RuPd)	1200
	Ta-Ru	1400
	Nb-Ru	1170
$L2_1 \leftrightarrow$ тетрагон. $B2 \leftrightarrow L1_0$	Ni-Mn-Ga	550
	Co-Ni-Al	440

**Таблиця 2. Деградація функціональних властивостей у NiTi [50]**

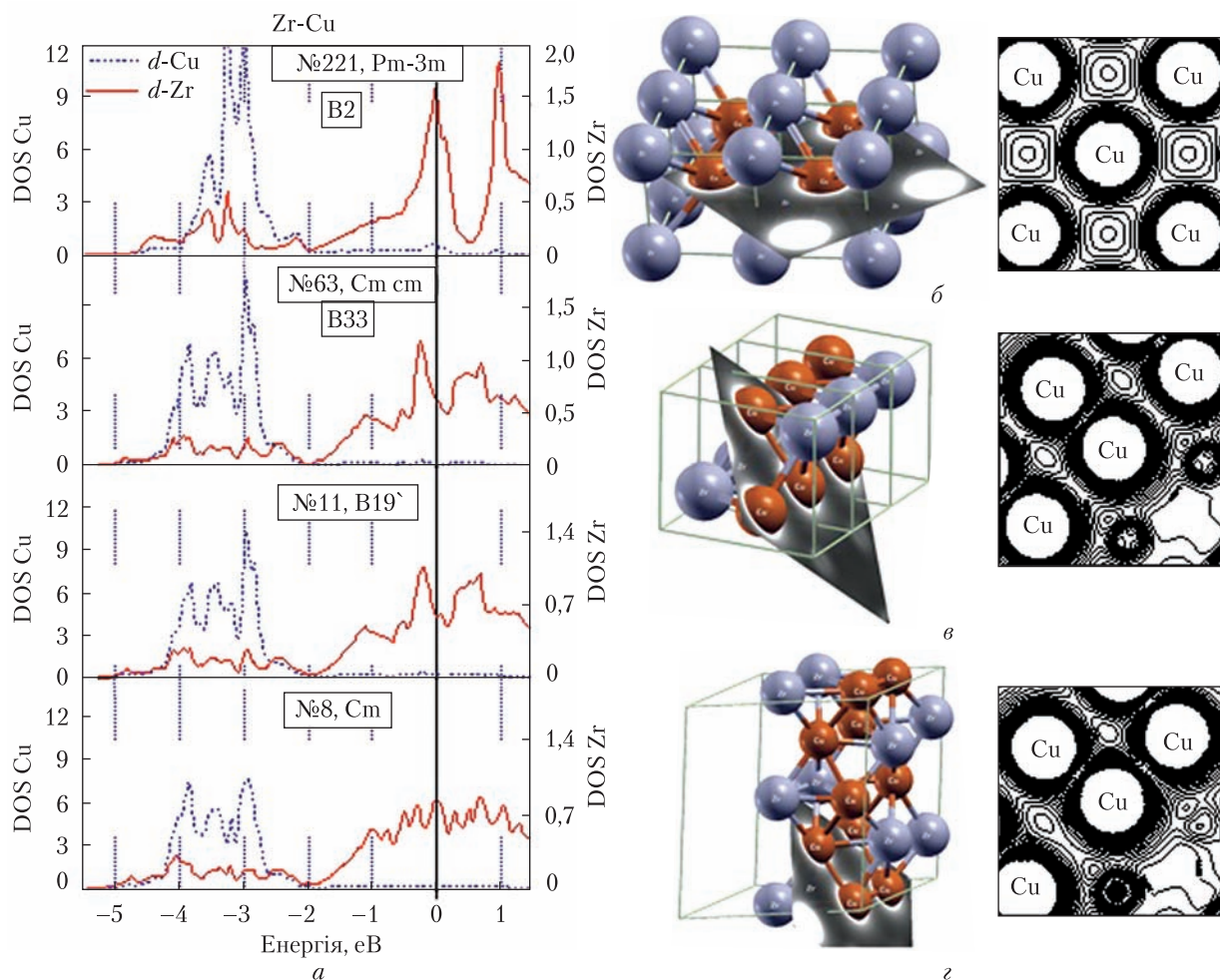
Цикли	Максимальна відновлена деформація, %	Максимальне напруження, МПа
1	8	500
100	4	275
10 000	2	140
100 000 +	1	70

мають псевдопружну поведінку вище 390 К. Переважно всі відомі ВСПФ з типом мартенситних перетворень та найвищими досяжними температурами мартенситних перетворень наведено в табл. 1 [23].

Певні узагальнення результатів досліджень ВСПФ на основі Co-, Fe-Mn-Si-, Cu-Al-Ni-, Ni-Mn-, Ni-Al-, Ti-Pt (Pd, Au, Rh)- і Ni-Ti можна знайти в оглядах Бейера і Малдера [24], Ооцуки і Рена [25], Ван Хумбіка [26] та Коваля [27]. Цей список було доповнено сполукою ZrCu [28–32] і бінарними Ta-Ru та Nb-Ru [33–34], а також трикомпонентними інтерметалідами Ni-Mn-Ga [35]. Високотемпературні ВСПФ Ti-Pd-Ni все ще досліджуються через їх добру оброблюваність і високі температури мартенситних перетворень (до 800 К) [25, 36–38], але найбільшу увагу привернуто до ВСПФ Ni-Ti-Zr і Ni-Ti-Hf через низьку вартість їхніх компонент [39–44]. У цьому контексті сплави Cu-Al-Ni все ще цікаві (див. [45]), якщо відновлення форми не потрібне за температури понад 470 К.

У будь-якому разі навіть у промислових сплавах з ЕПФ на основі TiNi або Cu, які мають усі ознаки термопружного мартенситного перетворення, неможливо запобігти певним процесам пластичної релаксації (утворення та рух повних дислокацій) внутрішніх напружень на міжфазній межі аустеніт/мартенсит. У результаті з'являються ефекти термічного циклування (або термічної втоми) [46, 47], а також деградація пам'яті форми [48], механічна [47], функціональна або структурна [49] втоми тощо. У табл. 2 показано, як відбувається деградація функціональних властивостей у нітинолі [50]. Спочатку в полікристалічному стані відновлюється 8% деформації, через 100 циклів можна відновити тільки 4%, а після 100 000 циклів – всього лише 1%. Те саме відбувається і з реактивними напруженнями, які можна згенерувати при виконанні роботи.

Вочевидь, усі ці необоротні процеси посилюються за підвищених температур, наприклад, як у випадку високотемпературного сплаву з ЕПФ  $Ti_{50}Pd_{40}Ni_{10}$  – внаслідок необоротної пластичної течії [51] або, як у Ti-Ta, – через структурну втоми (формування  $\omega$ -фази)



**Рис. 1.** Конкуренція різних фаз при мартенситних перетвореннях: густина  $d$ -електронних станів (DOS) Zr (суцільна лінія) та Cu (переривчаста лінія) у різних фазах ZrCu (а) та розподіл електронної густини у вибраній площині, що містить тільки атоми Cu для структур, які моделюють B2 (б), B19' (е) і Cm (з) мартенситні фази; інтервал енергій (-6) – (-2) eV

[50]. Такі необоротні процеси стають на заваді успішному застосуванню ВСПФ [23].

Одним із ключових питань при розробленні сучасних ВСПФ є уточнення кристалоструктурного механізму мартенситних перетворень взагалі. Потрібно було визначити, яких змін зазнає кристалічна та електронна структура при мартенситних перетвореннях, щоб навчитися керувати температурами мартенситних перетворень і, відповідно, ЕПФ. Встановлено, що пониження симетрії в ряду B2 → B33 → B19' → Cm диктується зниженням повної енергії кристала, а причи-

ною структурної нестабільності й утворення двох мартенситних фаз з хімічно однорідного B2-аустеніту є виникнення під час утворення низькосиметричних структур двох типів локального ближнього порядку, що визначаються взаємодією Zr-Me і Me-Me, де Me – (Co, Ni, Cu). На рис. 1 наведено результати комплексного дослідження таких змін на прикладі сполуки ZrCu, що зазнає високотемпературного мартенситного перетворення і демонструє ЕПФ.

Аналіз густини  $d$ -електронних станів ( $d$ -DOS) Cu показує, що при переході від B2

до B19' та Cm структур *d-d*-взаємодія атомів міді суттєво зростає. Ширина *d*-смуги Cu в B2 є значно меншою, ніж у B19' та Cm структурах (рис. 1а). Зростання міжатомної взаємодії Cu-Cu у B2 → B19' → Cm структурному ряду позначається на просторовому розподілі електронної густини. Такий розподіл було розраховано для трьох модельних структур, і на рис. 1б-г показано, як за результатами розрахунків виглядає цей розподіл у площинах, що містять тільки атоми міді. Розподіл густини електронів у впорядкованій структурі, що моделює B2-аустеніт, наведено на рис. 1б. Найближче оточення атомів Cu становлять 8 атомів Zr. Розподіл густини станів валентних електронів у цій фазі визначається *d-d*-взаємодією електронів Cu та Zr. Це чітко видно через гібридизацію *d*-електронних станів міді та цирконію, яка, у свою чергу, виражається у кореляції піків *d*-DOS міді та цирконію (рис. 1а). Великі міжатомні відстані Cu-Cu (більші за Zr-Cu) та локалізація *d*-станів атомів міді (вузька *d*-смуга міді) свідчать про визначальну роль взаємодії Cu-Zr у B2 фазі. У B19' та Cm структурах найближче оточення кожного атома міді складається вже з атомів Cu. Це свідчить про посилення взаємодії Cu-Cu, що відображується у зменшенні відстаней Cu-Cu та збільшенні електронної густини між цими атомами міді (рис. 1в, г).

Отже, можна говорити про виникнення ковалентної складової у хімічному зв'язку між атомами міді, що приводить до енергетичної переваги цих фаз порівняно з B2. У B19' локальний ближній атомний порядок визначається трьома найближчими один до одного атомами міді, тоді як у Cm фазі — чотирма. На додачу до атомів Zr, що оточують Cu у B2 фазі, при пониженні симетрії у першій координаційній сфері з'являються атоми Cu, приводячи до зниження повної енергії. Експериментальні результати було підтверджено квантово-механічними розрахунками *ab initio* щодо виникнення двох типів локального ближнього порядку, що визначаються взаємодією Zr-Me і Me-Me у реальних кристалах квазібінарних інтерметалідів Zr. Аналіз хімічного зв'язку в цих інтер-

металідах на прикладі ряду ZrCo-ZrNi-ZrCu дав змогу показати, як зв'язувальні електронні стани, що характеризують міжатомну взаємодію Cu-Cu (Ni-Ni, Co-Co), контролюють пониження симетрії B2 фази сполук зазначеного вище ряду. Таким чином, саме взаємодія атомів з великою кількістю *d*-електронів є рушійною силою перетворень B2 структури на мартенсит. Розуміння цього дозволило цілеспрямовано впливати на температури мартенситних перетворень відповідно до запропонованої нами залежності температури  $M_{\Pi}$ :

$$M_{\Pi} = M_{\Pi}(\text{Zr}) (a_{\text{ZrMe,B2}}/a_{\text{Zr, OЦК}}) (\Delta E/W_{\text{Me}}) \times [N_d(E_F)_{\text{ZrMe}}/N_d(E_F)_{\text{Zr}}],$$

де  $M_{\Pi}(\text{Zr}) = 1136$  К, це температура  $b > a$  мартенситного перетворення в чистому Zr;  $a$  — параметр ґратки B2 або *b*-фази;  $\Delta E$  — зсув центру тяжіння піка густини електронних станів (*e*-DOS) у Me (Cu, Ni, Co) в інтерметаліді порівняно з чистим металом;  $W_{\text{Me}}$  — ширина *e*-смуги Me у сполуці ZrMe,  $N_d(E_F)$  — густина *d*-електронних станів (*d*-DOS) на рівні Фермі  $E_F$ .

Отже, отримано хорошу кореляцію між критичними температурами мартенситних перетворень, розрахованими згідно з моделлю, що використовує параметри кристалічної та електронної структури квазібінарних інтерметалідів на основі ZrCu, та експериментально одержаними їх значеннями, а також отримано ще одне експериментальне підтвердження підходу до опису структурної нестабільності як B2 квазібінарних інтерметалідів Zr, так і TiNi, легованих Zr та Hf. Цей успіх уможливив подальший істотний прогрес щодо високотемпературної пам'яті форми.

Вдалося показати, що матеріали, які вирізняються високими температурами плавлення ( $T_{\text{пл}}$ ) та відносно високими температурами мартенситного перетворення ( $\geq 0,3T_{\text{пл}}$ ), є перспективним для отримання в них високотемпературного ефекту пам'яті форми. Це, наприклад, інтерметалічні сполуки, загальними рисами яких є перетворення високотемпературної, здебільшого кубічної аустенітної B2 фази на низькосиметричну мартенситну фазу та

значне утруднення релаксації напружень, що виникають, внаслідок дислокаційних процесів. Особливо перспективними є інтерметаліди, в яких симетрія високотемпературної фази нижча за кубічну, як у випадку інтерметаліду  $Ni_3Ta$  з високотемпературною аустенітною фазою, структура якої належить до тетрагональної сингонії. У цьому випадку базисні площини мартенситу не збігаються з площинами легкого ковзання аустеніту, що сприяє запобіганню необоротній пластичній деформації.

Зрештою, абсолютні величини температур повернення форми не є такими важливими, як співвідношення  $A_{П}/T_{пл}$  ( $A_{П}$  — температура початку зворотного мартенситного перетворення), оскільки дифузійні процеси та пластична течія інтенсифікуються при  $A_{П}/T_{пл} > 0,5$ . Це особливо чітко простежується при розгляді кандидатів для так званої ультрависокотемпературної пам'яті форми. Аналіз фазових діаграм стану бінарних сполук типу АВ (А — Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; В — Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) показав, що таким кандидатом може бути сполука HfIr, для якої вдалося досягти рекордних температур відновлення форми [52]. З рис. 2 видно, що повне відновлення форми відбувається за ультрависоких температур. Це пов'язано з тим, що сполука HfIr має температуру плавлення 2700 К і співвідношення  $A_{П}/T_{пл} = 0,36$ , що спричинює пригнічення дифузійних процесів і пластичної деформації та приводить до повного відновлення форми за ультрависоких температур. При цьому кристалографія мартенситних перетворень є досить простою (кубічний аустеніт зазнає мартенситних перетворень на тетрагональну та орторомбічну мартенситні фази), ймовірність збігу площин легкого ковзання та мартенситного зсуву є високою, але надзвичайно малого співвідношення  $A_{П}/T_{пл}$  вистачає для пригнічення пластичної деформації.

Загалом вдалося запропонувати ще кілька оптимальних за своїми функціональними характеристиками ВСПФ, як показано в табл. 3. Серед цих матеріалів з високотемпературною пам'яттю форми (показник  $A_{П}/T_{пл}$  перебуває в межах 0,4–0,7) крім HfIr особливу увагу при-

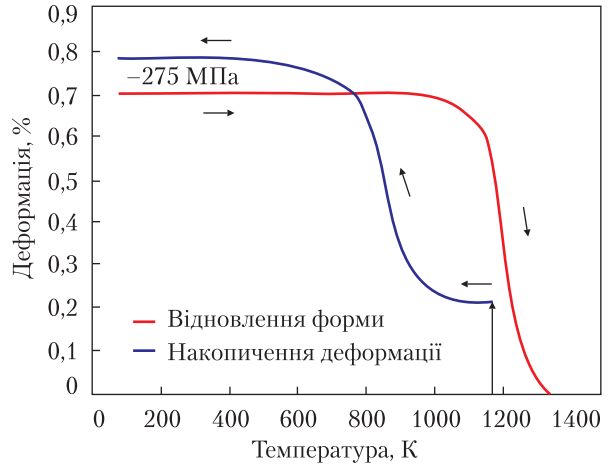
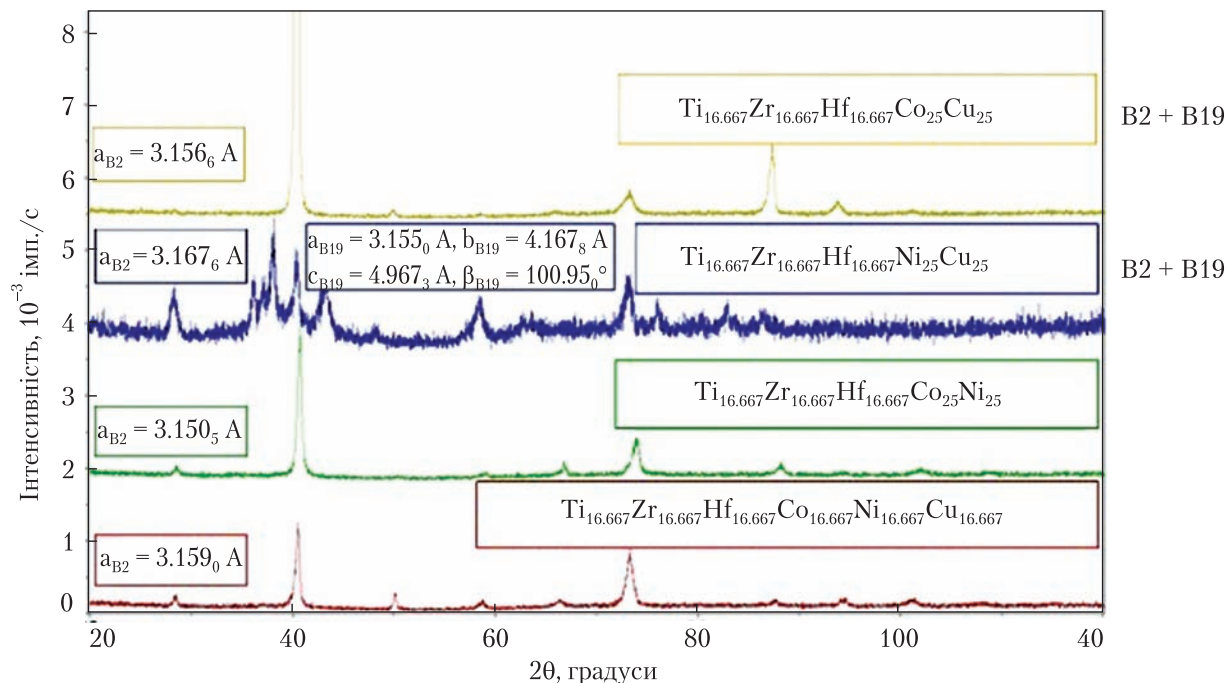


Рис. 2. Високотемпературний ЕПФ при триточковому згині у сполуці HfIr

Таблиця 3. Хімічний склад оптимальних ВСПФ, їх характеристичні температури мартенситних перетворень та максимальна відновлювана деформація при ЕПФ ( $\epsilon_B$ )

Склад ВСПФ-сплавів	Характеристичні температури мартенситних перетворень, К				$\epsilon_B, \%$
	$M_{П}$	$M_{К}$	$A_{П}$	$A_{К}$	
ZrCu <sub>28,2</sub> Ni <sub>6,8</sub> Co <sub>15,4</sub>	520	400	485	600	2,5
ZrCu <sub>29,9</sub> Ni <sub>11</sub> Co <sub>10,2</sub> Ti <sub>6,6</sub>	450	340	410	520	3,5
TiNi <sub>48,78</sub> Zr <sub>18,21</sub>	490	410	470	550	3,7
TiNi <sub>49,42</sub> Hf <sub>14,63</sub>	460	380	435	510	3,4
Ni <sub>3</sub> Ta	570	470	580	680	2–7
HfIr	980	920	1120	1250	2,0

вертають системи з недефіцитними компонентами, або з недефіцитним легуванням, — комплексні сполуки (Cu, Ni, Co)–(Ti, Zr), а також інтерметалід  $Ni_3Ta$  в області його гомогенності, в яких інтервал температур мартенситного перетворення та повернення форми становить 400–900 К. Слід визнати, що попри серйозне просування вперед так і не вдалося повністю пригнітити процеси функціональної (пластична деформація при ЕПФ) та структурної (дифузійні процеси при ЕПФ) втоми, і ресурс поліпшення параметрів ЕПФ було майже вичерпано. Поштовхом до якісних змін стала концепція високоентропійних сплавів.



**Рис. 3.** Дані рентгеноструктурного аналізу, отримані від литих ВЕС системи TiZrHfCoNiCu з параметрами кристалічних ґраток B2 та B19' фаз, уточнених за методом Рітвельда [58]

**Таблиця 4.** Склади ВЕС залежно від концентрації валентних електронів, ентропія змішування ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ), твердість за Меєром ( $H_{\text{Meyer}}$ ) та модуль пружності ( $E$ ) для системи TiZrHfCoNiCu

Склад, ат. %						$\Delta S_{\text{mix}}$ , Дж/(моль К)	$H_{\text{Meyer}}$ , ГПа	$E$ , ГПа
Ti	Zr	Hf	Co	Ni	Cu			
16,6667	16,6667	16,6667	16,6667	16,6667	16,6667	14,897	11,19	77,8
16,6667	16,6667	16,6667	25	25	–	13,211	14,97	92,3
16,6667	16,6667	16,6667	–	25	25	13,211	13,84	82,9
16,6667	16,6667	16,6667	25	–	25	13,211	20,81	110,1
50	–	–	–	50	–	5,763	6,05	46,6

Нещодавно було запропоновано проривний підхід до розроблення конструкційних матеріалів (J.W. Yeh (Тайвань) зі співавторами [53]) – концепцію високоентропійних сплавів (ВЕС). Ця концепція включає створення багатокомпонентних металевих матеріалів, склад яких близький до еквіатомного (без елемента основи). Такі матеріали, порівняно з наявними, мають високу ентропію змішування, що забезпечує їх високу фазову стабільність. Хоча переважна більшість ВЕС – це тверді розчи-

ни, відомі також ВЕС, які перебувають у стані об'ємного металевих скла, а також є інтерметалічними сполуками. Деякі з цих сполук мають структуру, впорядковану за типом B2 [54], так само, як і аустеніт згадуваного вище промислового сплаву з пам'яттю форми TiNi. Було також показано, що ВЕС демонструють незвичне твердорозчинне зміцнення [55] і дифузія в цих матеріалах уповільнена [56]. Слід зазначити, що вказані вище властивості ВЕС є саме тими, яких не вистачало ВСПФ для їх

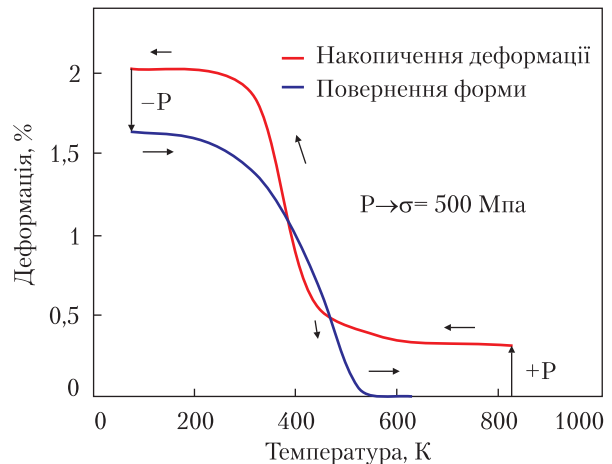


успішного застосування. Це було наочно показано в огляді [57], де наведено основні фізичні принципи створення ВСПФ.

**Високоентропійні сплави з пам'яттю форми як втілення напрямів поліпшення ВСПФ.** Отже, властивості ВЕС, зокрема значний опір дифузії та пластичній деформації, — це те, чого не вистачало сучасним ВСПФ. З'явилася ідея поєднати корисні властивості ВЕС та сплавів з пам'яттю форми, і в роботі [58] співробітники Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України зробили перший крок у цьому напрямі.

Пошук мартенситного перетворення у ВЕС ґрунтувався на дещо спрощеному підході до структурної стабільності, розвинутому Петтіфором [59]. Він показав для чистих перехідних металів і твердих розчинів, що зміна електронної концентрації від 3 до 10 е/а відповідає загальним структурним змінам ГЦУ → ОЦК → ГЦУ → ГЦК. Інформація щодо структури ВЕС, зібрана у [54], свідчить, що в околі 7 е/а утворюються багатокомпонентні сполуки зі структурою В2, яку власне має аустеніт NiTi. У дослідженні [58] було приготовано 4 склади ВЕС з електронною концентрацією в межах 6,75–7,25 е/а. З табл. 4 можна бачити, що склади ВЕС варіювалися від еквіатомного (7 е/а,  $\Delta S_{\text{mix}} = 14,897$  Дж/(моль К)) до таких, де серед двох типів атомів (А – Ti, Zr, Hf і В – Co, Ni, Cu) по чергово вилучалися атоми В-типу при збереженні стехіометрії  $A_{50}B_{50}$  (6,75–7,25 е/а,  $\Delta S_{\text{mix}} = 13,211$  Дж/(моль К)). Впадають в око також значні величини твердості та модуля пружності порівняно з нітинолом (перевищують більш ніж удвічі).

Дані рентгеноструктурного аналізу від ВЕС зі складами, наведеними в табл. 4, показано на рис. 3, з якого видно, що рентгенограма від ВЕС TiZrHfCoNiCu еквіатомного складу демонструє всі ознаки наявності однієї фази з ОЦК-структурою, впорядкованою за типом В2, так само, як і всі інші рентгенограми від ВЕС, що містять кобальт. При вилученні кобальту зі складу  $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  рентгенограма дуже нагадує двофазний стан у нітинолі (див. для прикладу [21]), для якого у литому



**Рис. 4.** ЕПФ у високоентропійній сполуці  $\text{Ti}_{16.667}\text{Zr}_{16.667}\text{Hf}_{16.667}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{15}$

стані характерна суміш В2 аустеніту та моноклінного мартенситу, впорядкованого за типом В19'. Уточнення структури за такою моделлю з використанням методу Рітвельда підтвердило правильність обраної моделі і дало параметри ґратки В2 та В19' фаз. Інакше кажучи, ми маємо справу з високоентропійними В2 інтерметалідами. Порівняння з іншими параметрами ґратки дозволило зробити висновок, що вилучення кобальту зі складу ВЕС послабило між-атомний зв'язок (більший параметр В2 та загалом більший об'єм на атом) і дестабілізувало фазу В2 до структурного фазового переходу, продуктом якого стала фаза В19'.

Дослідження ЕПФ показали накопичення деформації та відновлення форми при нагріванні та охолодженні відповідно у наведених вище температурних інтервалах, що стало остаточним доказом мартенситної природи  $\text{В2} \leftrightarrow \text{В19}'$  структурного фазового перетворення [58].

У подальших роботах [60, 61] було встановлено, що варіювання кількості кобальту у складі високоентропійних інтерметалідів системи TiZrHfCoNiCu контролює структуру, стабільність до мартенситного перетворення та характеристики пам'яті форми. Так, на рис. 4 показано найкращі характеристики пам'яті форми, отримані для високоентропійної системи TiZrHfCoNiCu. У литому стані високоентропій-

на сполука  $Ti_{16.667}Zr_{16.667}Hf_{16.667}Co_{10}Ni_{25}Cu_{15}$  накопичує майже 2% мартенситної деформації, яка повністю відновлюється при нагріванні, причому така поведінка спостерігається за таких температур, що цей матеріал цілком можна віднести до ВСПФ, відповідно до [23].

Загалом, для системи ВЕС  $TiZrHfCoNiCu$  є можливість варіювати температури мартенситних перетворень та ЕПФ, що їх супроводжує, у широкому температурному інтервалі – від 200 до 900 К. При цьому навіть у литому стані відновлення форми залишається 100%, а обернені деформації можуть бути доведені до рівня 2–3%. Це можливо завдяки високим значенням межі плинності (висока твердість) [60]. Необоротна пластична деформація внаслідок ковзання дислокацій не супроводжує мартенситну, як це має місце для нітинолу в його власній низькотемпературній області (не вище за 400 К) у литому стані, де не більш як 85% від акумульованої деформації відновлюється при пам'яті форми. У цьому розумінні ВЕС системи  $TiZrHfCoNiCu$  є кращими за промислові сплави з ЕПФ (зокрема, нітинол) і демонструють якісно іншу поведінку. Отже, їх можна розглядати як новітній клас функціональних матеріалів з пам'яттю форми.

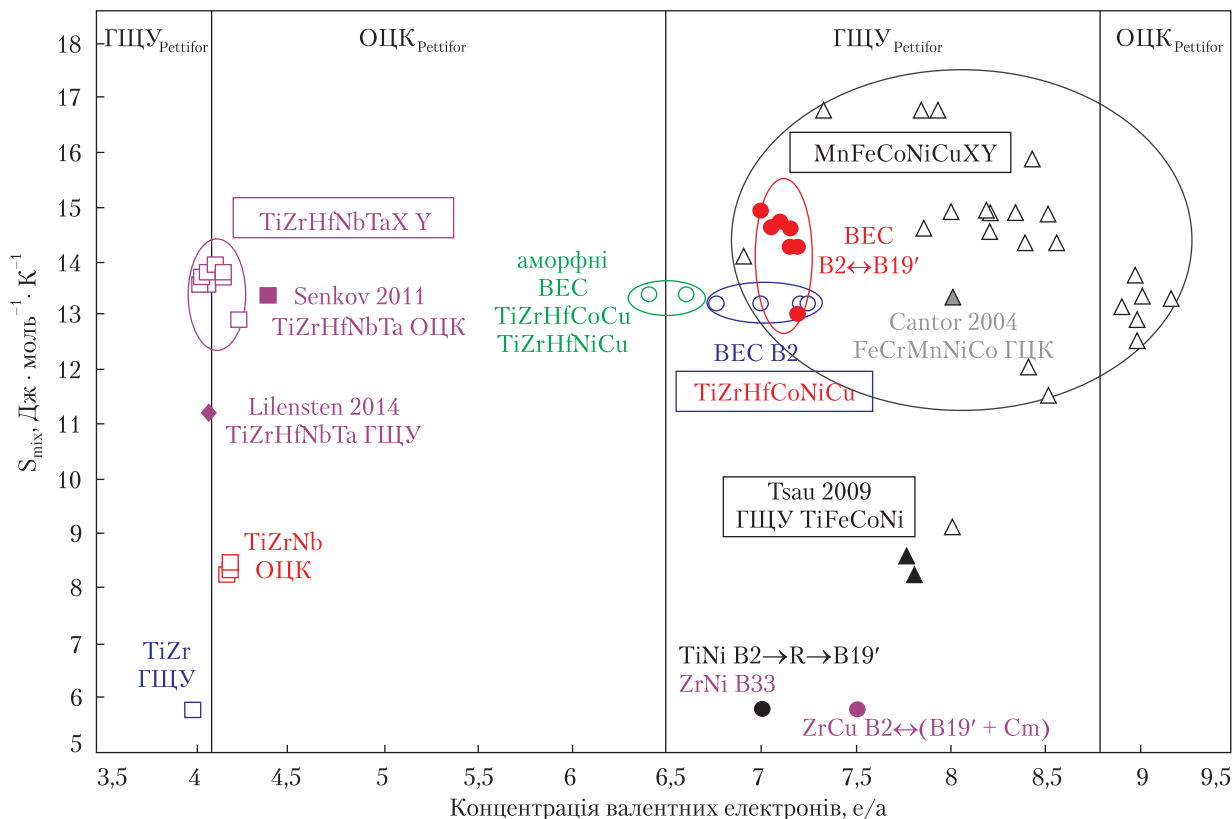
**Перспективи застосування матеріалів з пам'яттю форми.** Наприкінці розглянемо питання про місце цих високоентропійних сплавів з пам'яттю форми (ВЕСПФ) серед інших ВЕС, а також серед деяких твердих розчинів та інтерметалідів.

Насамперед задамося питанням, чи залишиться ВЕС система  $TiZrHfCoNiCu$  унікальною як така, що зазнає мартенситних перетворень і відповідно демонструє ЕПФ? Найімовірніше, що вдасться додати певні високоентропійні сполуки до  $TiZrHfCoNiCu$ , яку можна розглядати як псевдонітинол у сенсі концентрації валентних електронів, оскільки крім  $NiTi$  відомо багато інших сполук, що зазнають мартенситних перетворень і відповідно демонструють ЕПФ. Пошук таких високоентропійних сполук має стати одним із напрямів майбутніх досліджень. Крім інтерметалідів, є тверді розчини на основі заліза, кобальту і

титану, визнані як сплави з пам'яттю форми. Перевагою твердих розчинів можна вважати їх набагато кращу оброблюваність порівняно з інтерметалідами. Твердорозчинні ВЕС з пам'яттю форми (псевдозалізо, псевдокобальт, псевдотитан знову ж таки у сенсі концентрації валентних електронів) потребують подальших досліджень. Дані на рис. 5 дають змогу оцінити можливості у пошуку високоентропійних сплавів з пам'яттю форми за залежністю ентропії змішування від концентрації валентних електронів.

Слід зазначити, що ентропія змішування для сплавів системи  $TiZrHfCoNiCu$  дійсно перебуває у високоентропійній зоні між 13,196 і 14,897 Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>, і ці значення значно вищі порівняно з бінарними інтерметалідами та твердими розчинами. ВЕС системи  $TiZrHfCoNiCu$  зі стабільною В2 структурою (незаповнені кружки на рис. 5) мають  $\Delta S_{mix} = 13,211$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>, яка дещо нижча за ентропію змішування аморфних еквіатомних ВЕС  $TiZrHfCoCu$  і  $TiZrHfNiCu$  (13,381 Дж × моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>) [62]. Водночас  $TiZrHfCoNiCu$  ВЕС, які зазнають В2 ↔ В19' мартенситних перетворень, мають значно вищі значення ентропії змішування 14,252–14,897 Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup> (заповнені кружки на рис. 5). Очевидно, що зростання ентропії змішування стабілізує високоентропійні фази тільки до дифузійних фазових перетворень, тоді як бездифузійна структурна нестабільність цілком можлива. Слід також зазначити, що інтерметаліди  $TiZrHfCoNiCu$ , які зазнають В2 ↔ В19' мартенситних перетворень, існують у дуже вузькому інтервалі  $e/a = 7-7,2$ . Стабільні В2 інтерметаліди цього сімейства існують у значно ширшому діапазоні  $e/a = 6,75-7,25$ .

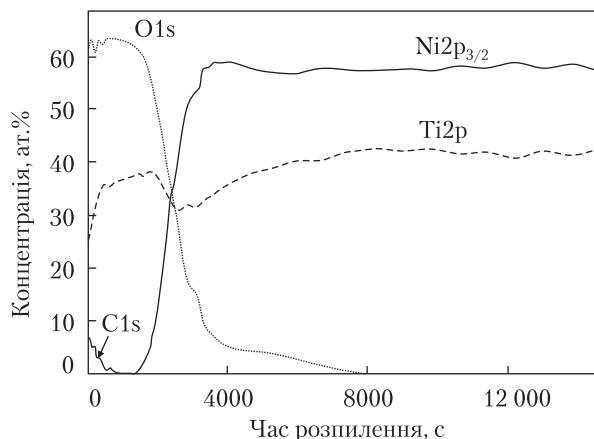
Ми вважаємо, що однією з найближчих перспектив розвитку досліджень високоентропійних сплавів з пам'яттю форми є створення твердорозчинних сплавів цього сімейства. З точки зору типів мартенситних перетворень, які можна використати для пам'яті форми, розглядаються ОЦК ↔ ГЦУ та ГЦК ↔ ГЦУ мартенситні перетворення, наприклад ОЦК ↔ ГЦУ мартенситні перетворен-



**Рис. 5.** Залежність ентропії змішування  $\Delta S_{\text{mix}}$  від концентрації валентних електронів ( $e/a$ ) для високоентропійних сплавів з пам'яттю форми, а також деяких інтерметалідів та твердих розчинів. Межі співіснування ГЦК-, ГЦУ- та ОЦК-структур за Петтіфором [59] нанесено для порівняння

ня у псевдотитані, сплави якого вже досліджуються (незаповнені квадрати на рис. 5). Структурна нестабільність у цих багатокомпонентних матеріалах виявляється цілком відповідною до меж за Петтіфором і до результатів Сенкова зі співавторами [63] (стабільні ОЦК-сплави системи  $\text{TiZrHfNbTa}$ ), а також Ліленстена з колегами [64] (стабільний ГЦУ твердий розчин). Проблемними моментами є можливість утворення  $\omega$ -фази і той факт, що різниця в атомних розмірах  $d$  не набагато перевищує 5%, а отже, твердорозчинне зміцнення та опір дифузії навряд чи будуть значними. Для порівняння, двократне зміцнення у високоентропійних сплавах з пам'яттю форми системи  $\text{TiZrHfCoNiCu}$  (табл. 4) відбувається на тлі різниці в атомних розмірах  $d$  не менш як 10,5%.

ГЦК  $\leftrightarrow$  ГЦУ мартенситні перетворення у псевдокобальті, сплави якого також досліджуються (незаповнені трикутники на рис. 5), є ще одним об'єктом пошуку. Наші попередні дослідження показали наявність ГЦК-структур у широкому інтервалі ентропій змішування та  $e/a$ , а також дво- або багатофазні стани за участю ГЦК і, можливо, ГЦУ. Загалом у світі є всього кілька робіт щодо високоентропійних ГЦУ-структур [53]. Близькими до псевдокобальту ( $\text{MnFeCoNiCuXY}$ ) є ГЦУ-сплави  $\text{TiFeCoNi}$ , які досліджував Цау [65]. З рис. 5 видно, що ентропія змішування сплавів досліджуваної нами системи  $\text{MnFeCoNiCuXY}$  переважно є більшою за  $\text{TiFeCoNi}$  і за сплав Кантора [66], що має стабільну ГЦК-структуру. Значені сплави псевдокобальту мають різницю атомних розмірів в інтервалі 6,8–9,2%, а отже,



**Рис. 6.** Глибинний профіль (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія) при розпиленні зразка NiTi, окисненого протягом півгодини за 773 К

від них можна очікувати як твердорозчинного зміцнення, так і опору дифузії.

Звертає на себе увагу наявність стабільних ГЦК-структур (MnFeCoNiCuXY), так само, як і наявність стабільних ОЦК (B2)-структур (TiZrHfCoNiCu) у  $e/a$  інтервалі між 6,5 і 8,75, що за Петтіфором відповідає ГЦУ-структурі (рис. 5). Очевидно, що для опису структурної та фазової стабільності цих ВЕС спрощений підхід Петтіфора [59] недостатній і потрібен сучасний підхід з урахуванням особливостей кристалічної та електронної структури. Одним із перших кроків у цьому напрямі можна вважати роботу [61], що містить опис структури ВЕС у рамках триклінної сингонії.

Наведена вище еволюція матеріалів з пам'яттю форми від промислових сплавів минулого століття до сьогодення засвідчує багатонадійні перспективи застосування новітніх високоентропійних сплавів з пам'яттю форми, що пов'язано зі значною стабільністю їх функціональних характеристик у широкому температурно-деформаційно-силовому інтервалі, у сучасних сенсорах, виконавчих механізмах, системах гасіння вібрацій та силових приводах в авіакосмічному та автомобільному комплексах, енергетиці, приладобудуванні та медицині.

При цьому саме медичне застосування є найважливішим не лише тому, що досі воно було

найбільш бізнесово успішним, а й завдяки його суспільному значенню. На шляху медичного застосування матеріалів з пам'яттю форми [67] є проблема, пов'язана з наявністю в нітинолі (а його використовують і дотепер) нікелю, який є канцерогеном. Проблему цю вирішують двома шляхами: 1) формуванням захисного шару на поверхні; 2) створенням новітнього матеріалу з використанням біосумісних елементів. Щодо захисного шару, то вдалося показати, як слід окиснювати нітинол, щоб захисний шар оксиду титану на поверхні був оптимальним (рис. 6) [68]. При оптимальному окисненні у приповерхневій області утворюється шар, вільний від нікелю. Таким чином можна уникнути потрапляння нікелю в організм людини після імплантації окисненого нітинолу. Інший шлях — як матеріал імплантата використовувати ВЕСПФ, у складі якого є лише біосумісні елементи. Зокрема, це може бути матеріал з групи псевдотитану, розроблення якого стоїть у найближчих планах.

Загалом світовий ринок смарт-матеріалів у 2016 р. становив 37,8 млрд дол. США, і очікується, що у 2022 р. він зросте до 70,85 млрд дол. США [69]. Тому, з огляду на перспективи використання новітніх високоентропійних сплавів для створення функціональних матеріалів з пам'яттю форми, відкриваються широкі можливості долучитися до світового ринку смарт-матеріалів.

**Висновки.** Промислові сплави з пам'яттю форми, створені в ХХ ст., вичерпали можливості свого застосування через значну нестабільність функціональних властивостей. При розробленні новітніх високотемпературних сплавів з пам'яттю форми вдалося перейти до якісно нової концепції багатокомпонентних матеріалів з високою ентропією змішування, що забезпечує високу стабільність пам'яті форми. Це не лише уможливило перехід на новий рівень використання матеріалів з пам'яттю форми в автобудівній, авіакосмічній, енергетичній, видобувній галузях промисловості, а й, що найважливіше, дає змогу розширити їх медичне застосування.

## REFERENCES

## [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Duerig T.W., Melton K.N., Stöckel D. *Engineering aspects of shape memory alloys*. (London: Butterworth-Heinemann, 1990).
2. Otsuka K., Wayman C.M. *Shape memory materials*. (Cambridge: Cambridge University Press, 1998).
3. Ölander A. An electrochemical investigation of solid Cadmium-Gold alloy. *J. Am. Chem. Soc.* 1932. **54**(10): 3819. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01349a004>
4. Chang L.C., Read T.A. Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals – the Gold-Cadmium Beta Phase. *Trans. AIME*. 1951. **189**: 47. <http://dx.doi.org/10.1007/BF03398954>
5. Burkart M.W., Read T.A. Diffusionless phase change in the Indium-Thallium system. *Trans. AIME*. 1953. **197**: 1516. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-76968-4\\_45](https://doi.org/10.1007/978-3-319-76968-4_45)
6. Buehler W.J., Gilfrich J.W., Wiley R.C. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *J. Appl. Phys.* 1963. **34**(5): 1475. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>
7. Kurdyumov G.V. *Selected Works*. (Kyiv, Akadempriodyka, 2002).  
[Курдюмов Г.В. *Вибрані праці*. (К.: Академперіодика, 2002).]
8. Kurdyumov G.V. On the nature of diffusionless (martensitic) transformations. *Proc. USSR Acad. Sci.* 1948. **60**(9): 1534.  
[Курдюмов Г.В. О природе бездиффузионных (мартенситных) превращений. *Докл. АН СССР*. 1948. Т. 60, № 9. С. 1534.]
9. Kurdyumov G.V. On the nature of diffusionless (martensitic) transformations. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki (Technical Physics)*. 1948. **18**: 999.  
[Курдюмов Г.В. О природе бездиффузионных (мартенситных) превращений. *ЖТФ*. 1948. Т. 18. С. 999.]
10. Kurdyumov G.V., Khandros L.G. On "thermoelastic" equilibrium in martensitic transformations. *Proc. USSR Acad. Sci.* 1949. **66**(2): 211.  
[Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О «термоупругом» равновесии при мартенситных превращениях. Докл. АН СССР. 1949. Т. 66, №2. С. 211.]
11. Wayman C.M. *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. (New York: McMillan, 1964).
12. Nishiyama Z. *Martensitic transformation*. (New York: Academic Press, 1978).
13. Warlimont H., Delaey L. *Martensitic transformations in copper-, silver-, and gold-based alloys*. (Pergamon Press, 1974).  
[Варлимонт Х., Дилей Л. *Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота*. (Москва: Наука, 1980).]
14. Olson G.B., Owen W.S. *Martensite. A tribute to Morris Cohen*. (Ohio: ASM International, 1992).
15. Christian J.W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. (Oxford: Pergamon Press, 2002).
16. Lobodyuk V.A., Estrin E.I. *Martensitic transformations*. (Moscow, 2009).  
[Лободюк В.А., Эстрин Э.И., *Мартенситные превращения*. (Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009).]
17. Koval Yu.N., Lobodyuk V.A. *Deformation and relaxation phenomena in martensitic transformations*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2010).  
[Коваль Ю.Н., Лободюк В.А. *Деформационные и релаксационные явления при превращениях мартенситного типа*. К.: Наук. думка, 2010.]
18. Khachin V.N. Martensitic inelasticity of alloys. *Russian Physics Journal*. 1985. **28**(5): 404. <https://doi.org/10.1007/BF00892273>  
[Хачин В.Н. Мартенситная неупругость. *Изв. вузов. Физика*. 1985. № 5. С. 8.]
19. Likhachev V.A., Kuzmin S.L., Kamentseva Z.P. *Shape Memory Effect*. (Leningrad, 1980).  
[Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. *Эффект памяти формы*. Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1987.]
20. Otsuka K., Shimizu K., Suzuki Yu. *Shape Memory Alloys*. (Moscow, 1990).  
[Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. *Сплавы с эффектом памяти формы*. (М.: Металлургия, 1990).
21. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2005. **50**(5): 511. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>
22. Carosio S., Pozzolini P., Van Humbeeck J., Firstov G.S., Sutherland I., Tinnion E., Jowitt F. Application of shape memory alloys to develop a massive actuator for rock splitting. In: Pelton A.R., Duerig T. (eds.). *Proc. SMST-2003*. (SMST Society, Inc., 2003). P. 629.
23. Firstov G.S., Van Humbeeck J., Koval Yu.N. High temperature Shape Memory Alloys problems and prospects. *J. Intel. Mater. Syst. Structures*. 2006. **17**(12): 1041. <https://doi.org/10.1177/1045389X06063922>

24. Beyer J., Mulder J.H. Recent Developments in high temperature shape memory alloys. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 1994. **18B**: 1003.
25. Otsuka K., Ren X. Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*. 1999. **7**(5): 511. [http://dx.doi.org/10.1016/S0966-9795\(98\)00070-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00070-3)
26. Van Humbeeck J. High temperature shape memory alloys. *Trans. ASME, J. Eng. Mater. Technol.* 1999. **121**(1): 98. <http://dx.doi.org/10.1115/1.2816006>
27. Koval Yu.N. High Temperature Shape Memory Effect in Some Alloys and Compounds. *Mater. Sci. Forum*. 2000. **327-328**: 271. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF327-328.271>
28. Koval Yu.N., Firstov G.S., Kotko A.V. Martensitic transformation and shape memory effect in ZrCu intermetallic compound. *Scripta Met. et Mater.* 1992. **27**(11): 1611. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X\(92\)90153-6](http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(92)90153-6)
29. Jang W.Y., Van Humbeeck J., Delaey L., Koval Yu.N., Firstov G.S. The influence of Ti and Ni additions and thermal cycling on the martensitic transformation in CuZr alloys. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 1994. **18B**: 1009.
30. Koval Yu.N., Firstov G.S., Delaey L., Van Humbeeck J. The influence of Ni and Ti on the martensitic transformation and shape memory effect of the intermetallic compound ZrCu. *Scripta Met. et Mater.* 1994. **31**(7): 799. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X\(94\)90481-2](http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(94)90481-2)
31. Zhalko-Titareno A.V., Yevlashina M.L., Antonov V.N., Yavorskii B.Yu., Koval Yu.N., Firstov G.S. Electronic and crystal structure of ZrCu intermetallic compound close to the point of the structural transformation. *Physica Status Solidi. B*. 1994. **184**(1): 121. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221840108>
32. Koval Yu.N., Firstov G.S., Delaey L., Van Humbeeck J., Jang W.Y. B2 intermetallic compounds of Zr. New class of the shape memory alloys. *J. Physique IV*. 1995. C8. **5**: 1103. <http://dx.doi.org/10.1051/jp4/1995581103>
33. Fonda R.W., Jones H.N. Microstructure, crystallography, and shape memory effect in equiatomic NbRu. *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. **A273-275**: 275. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00354-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00354-8)
34. He Z.-R., Zhou J.-E., Furuya Y. Effect of Ta content on martensitic transformation behavior of RuTa ultrahigh temperature shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. **A348**(1-2): 36. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00641-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00641-X)
35. Ma Y.Q., Jiang C.B., Feng G., Xu H.B. Thermal stability of the Ni<sub>54</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>21</sub> Heusler alloy with high temperature transformation. *Scripta Materialia*. 2003. **48**(4): 365. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00450-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00450-5)
36. Sawaguchi T., Sato M., Ishida A. Microstructure and shape memory behavior of Ti<sub>51.2</sub>(Pd<sub>27.0</sub>Ni<sub>21.8</sub>) and Ti<sub>49.5</sub>(Pd<sub>28.5</sub>Ni<sub>22.0</sub>) thin films. *Mater. Sci. Eng. A*. 2002. **332**(1): 47. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01714-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01714-2)
37. Tian Q.C., Chen J., Chen Y., Wu J. Oxidation behavior of TiNi-Pd shape memory alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2003. **94**(1): 36. <http://dx.doi.org/10.3139/146.030036>
38. Mizuuchi K., Inoue K., Hamada K., Yamauchi K., Enami K., Sugioka M., Itami M., Okanda Y. Thermomechanical behavior of Ti-25Pd-24Ni-1W shape memory alloy reinforced Ti matrix smart composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2002. **329-331**: 557. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01563-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01563-5)
39. Wang Y.Q., Zheng Y.F., Cai W., Zhao L.C. The tensile behavior of Ti<sub>36</sub>Ni<sub>49</sub>Hf<sub>15</sub> high temperature shape memory alloy. *Scripta Mater.* 1999. **40**(12): 1327. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00085-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00085-8)
40. Santamarta R., Segui C., Pons J., Cesari E. Martensite stabilisation in Ni<sub>50</sub>Ti<sub>32.2</sub>Hf<sub>17.7</sub>. *Scripta Mater.* 1999. **41**(8): 867. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00221-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00221-3)
41. Hsieh S.F., Wu S.K. Martensitic transformation of quaternary Ti<sub>50.5-X</sub>Ni<sub>49.5</sub>Zr<sub>X/2</sub>Hf<sub>X/2</sub> (X = 0±20 at.%) shape memory alloys. *Mater. Characterization*. 2000. **45**: 143. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(00\)00068-1](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(00)00068-1)
42. Sivokha V.P., Meisner L.L. Shape memory effect in Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Zr<sub>x</sub> alloys. *Physica B: Condens. Matter*. 2001. **296**: 329. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00573-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00573-1)
43. Meng X.L., Cai W., Wang L.M., Zheng Y.F., Zhao L.C., Zhou L.M. Microstructure of stress-induced martensite in a Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloy. *Scripta Mater.* 2001. **45**: 1177. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01147-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01147-2)
44. Monastyrsky G.E., Odnosum V., Van Humbeeck J., Kolomytsev V.I., Koval Yu.N. Powder metallurgical processing of Ni-Ti-Zr alloys undergoing martensitic transformation: Part II. *Intermetallics*. 2002. **10**: 613. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00115-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00115-7)
45. Font J., Cesari E., Muntasell J., Pons J. Thermomechanical cycling in Cu-Al-Ni-based melt-spun shape-memory ribbons. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. **354**: 201. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00003-0)
46. Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K. Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperatures of Ti-Ni Alloys. *Acta Metall.* 1986. **34**: 2045. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(86\)90263-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90263-4)

47. Pelton A.R. Nitinol Fatigue: A Review of Microstructures and Mechanisms. *J. Mater. Eng. Performance*. 2011. **20**(4-5): 613. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9864-9>
48. Furuya Y., Park Y.C. Thermal cyclic deformation and degradation of shape memory effect in Ti-Ni alloy. *Nondestr. Test. Eval.* 1992. **8-9**: 541. <https://doi.org/10.1080/10589759208952731>
49. Niendorf T., Krooß P., Batyrsina E., Paulsen A., Motemani Y., Ludwig A., Buenconsejo P., Frenzel J., Eggeler G., Maier H.J. Functional and structural fatigue of titanium tantalum high temperature shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. **620**: 359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.038>
50. Stöckel D. Status and trends in shape memory technology. *Proc. Actuator 92*, Bremen, Germany (1992) P. 79–84.
51. Kumar P.K., Lagoudas D.C. Experimental and microstructural characterization of simultaneous creep, plasticity and phase transformation in Ti50Pd40Ni10 high-temperature shape memory alloy. *Acta Mater.* 2010. **58**(5): 1618. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.11.006>
52. Koval Yu., Firstov G., Odnosum V. High temperature martensitic transformation and shape memory behavior in HfIr intermetallic compound. *Mater. Sci. Forum*. 2013. **738-739**: 72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF738-739.72>
53. Murty B.S., Yeh J.-W., Ranganathan S. *High-Entropy Alloys*. (Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014).
54. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2011. **21**(6): 433. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
55. Firstov S.A., Rogul' T.G., Krapivka N.A., Ponomarev S.S., Tkach V.N., Kovylyaev V.V., Gorban' V.F., Karpets M.V. Solid-Solution Hardening of a High-Entropy AlTiVCrNbMo Alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. **4**(4): 285. <https://doi.org/10.1134/S0036029514040028>
56. Tsai K.Y., Tsai M.H., Yeh J.W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Mater.* 2013. **61**(13): 4887. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.058>
57. Firstov G., Koval Yu., Van Humbeeck J., Timoshevskii A., Kosorukova T., Verhovlyuk P. Some physical principles of high temperature shape memory alloys design. In: *Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities*. Resnina N., Rubanik V. (eds.). (Zurich: Trans Tech Publications Inc., 2015)
58. Firstov G.S., Kosorukova T.A., Koval Yu.N., Odnosum V.V. High entropy shape memory alloys. *Materials Today: Proceedings*. 2015. **2**: 499. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335>
59. Pettifor D.G. Theory of the crystal structure of transition metals. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1970. **3**: 367.
60. Firstov G.S., Kosorukova T.A., Koval Yu.N., Verhovlyuk P.A. Directions for High-Temperature Shape Memory Alloys' Improvement: Straight Way to High-Entropy Materials? *Shape Memory and Superelasticity*, 2015. **1**: 400. <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0039-7>
61. Firstov G., Timoshevskii A., Kosorukova T., Koval Yu., Matviychuk Yu., Verhovlyuk P. Electronic and crystal structure of the high entropy TiZrHfCoNiCu intermetallics undergoing martensitic transformation. *MATEC Web of Conferences*. 2015. **33**: 06006. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20153306006>
62. Ma L.Q., Wang L.M., Zhang T. et al. Bulk glass formation of Ti–Zr–Hf–Cu–M (M = Fe Co, Ni) alloys. *Mater. Trans.* 2002. **43**: 277. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.277>
63. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. **509**: 6043. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171>
64. Lilensten L., Couzinié J.P., Perrière L., Bourgon J., Emery N., Guillot I. New structure in refractory high-entropy alloys. *Mater. Lett.* 2014. **132**: 123. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.064>
65. Tsau C.-H. Phase transformation and mechanical behavior of TiFeCoNi alloy during annealing. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. **501**(1): 81. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.046>
66. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. **375**: 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
67. Yoneyama T., Miyazaki S. (eds.). *Shape Memory Alloys for Biomedical Applications*. (Woodhead Publ. Limited, 2009).
68. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Van Humbeeck J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*. 2002. **23**(24): 4863. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00244-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00244-2)
69. Global Smart Materials Market Set for Rapid Growth, to Reach Around USD 70.85 Billion by 2022. *Zion Market Research*. 2017. July, 31. <https://www.zionmarketresearch.com/news/smart-materials-market>

*G.S. Firstov*

Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

FUNCTIONAL METALLIC SHAPE MEMORY FUNCTIONAL MATERIALS:  
STATE OF THE ART AND APPLICATIONS PERSPECTIVES

According to the materials of scientific report at the meeting  
of the Presidium of NAS of Ukraine, March 21, 2018

An overview of the scientific direction devoted to the study of shape memory functional materials has been presented. The special role played by Ukrainian scientists in its founding and development in the world was emphasized. It is noted that shape memory alloys such as nitinol or copper-based alloys can not be used at elevated temperatures, and so-called high-temperature shape memory alloys have a number of disadvantages, which are mainly related to relaxation processes of internal stresses through plastic deformation and diffusion processes. Medical applications of industrial shape memory alloys are restricted by incomplete biocompatibility. The ways of improvement of alloys with memory of the form through the resistance of forms of degradation, thermal, mechanical, functional fatigue, etc. are analyzed. It is shown that it is the materials with  $A_S / T_{\text{melt}}$  not greater than 0.4, with low symmetry of the high-temperature phase, with the essential strengthening are the best for high temperature alloys application. At present, such properties as significant strengthening and slow diffusion are characteristic of the novel structural materials – highly-entropy alloys, which by definition have high stability. In the Kurdyumov Institute for Metal Physics for the first time high values of the yield strength twice as high as for nitinol and the possibility of martensitic transformation and corresponding memory behavior was combined in high-entropy intermetallic compounds. It was concluded that new class of functional materials – high entropy shape memory alloys has been created. It will be possible not only to reach a new level of their application in the automotive, aerospace, energy or mining industries, but, most importantly, to deepen their medical application.

**Keywords:** shape memory functional materials, highly-entropy alloys, martensitic transformations.