

06

## Функциональные свойства высокоэнтропийного сплава $Ti_{16}Hf_{8.5}Zr_{25.5}Ni_{16}Cu_{17}Co_{17}$ с памятью формы

© Н.Н. Реснина<sup>1</sup>, С.П. Беляев<sup>1</sup>, А.М. Иванов<sup>1</sup>, А.В. Сибирев<sup>1</sup>, И.В. Поникарова<sup>1</sup>, А.И. Базлов<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“, Москва, Россия

E-mail: resnat@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 января 2026 г.

В окончательной редакции 7 марта 2026 г.

Принято к публикации 25 марта 2026 г.

Исследованы функциональные свойства (псевдоупругость, обратимое изменение деформации при охлаждении и нагревании под напряжением) в новом высокоэнтропийном сплаве  $Ti_{16}Hf_{8.5}Zr_{25.5}Ni_{16}Cu_{17}Co_{17}$ . Показано, что этот сплав демонстрирует псевдоупругое поведение в интервале температур от  $-125$  до  $100$  °С, что является рекордом для данного класса материалов. Максимальная величина псевдоупругой деформации составляет 4.5%. Исследуемый сплав обладает высокой обратимой деформацией, величина которой достигает 6% при охлаждении и нагревании под напряжением 300 МПа.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы с эффектом памяти формы, псевдоупругость, эффект памяти формы, Ti–Hf–Zr–Ni–Cu–Co.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.12.62985.20635

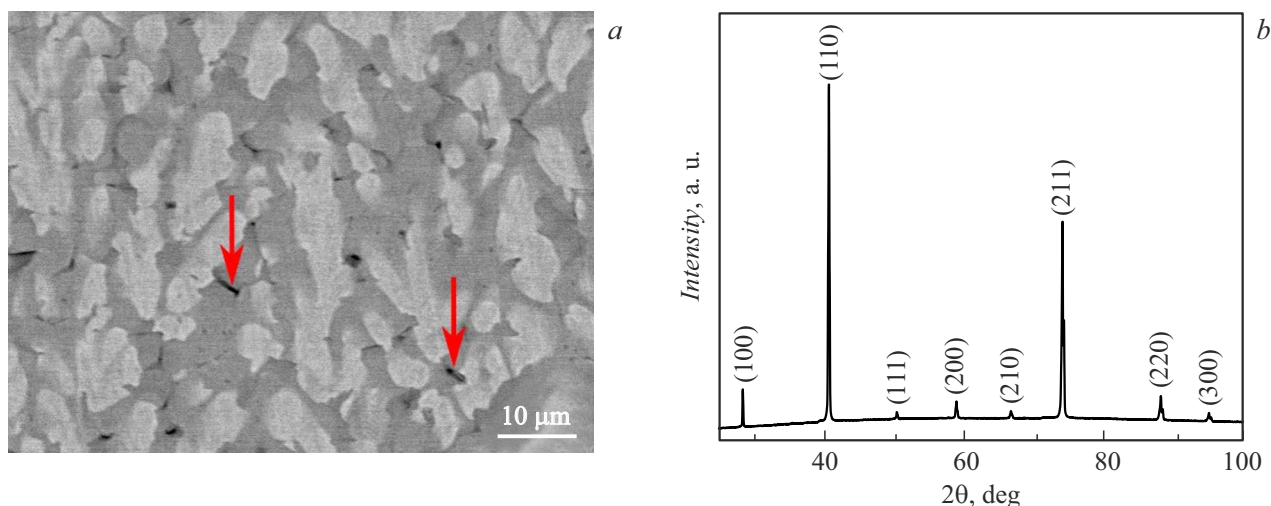
В последние десять лет исследователи активно разрабатывают высокоэнтропийные сплавы с эффектом памяти формы, которые сочетают в себе свойства высокоэнтропийных сплавов, такие как высокий предел текучести и затрудненная диффузия, и свойства сплавов с памятью формы, к которым относятся эффект памяти формы и псевдоупругость [1]. Для получения таких сплавов за основу принимают известные низкоэнтропийные сплавы на основе TiNi и замещают в них атомы, входящие в основу, атомами-заместителями. Так, например, получена целая линейка сплавов типа Ti–Hf–Zr–Ni–Cu–Co, в которых атомы Ti замещены атомами Hf и Zr, а атомы Ni — атомами Cu и Co. Показано, что в зависимости от концентрации тех или иных элементов или групп элементов можно направленно изменять температуры мартенситных переходов от экстремально высоких до экстремально низких, не превосходящих температуру кипения жидкого азота [2]. Установлено, что такие сплавы демонстрируют очень широкий температурный интервал проявления псевдоупругости и высокий коэффициент восстановления деформации [3,4]. Оба этих эффекта обусловлены затруднением дислокационного скольжения вследствие высокого предела текучести [5,6].

В настоящее время усилия исследователей направлены на поиск оптимальных составов сплавов Ti–Hf–Zr–Ni–Cu–Co, проявляющих лучшие функциональные свойства. Исследования, выполненные авторами на среднеэнтропийных сплавах  $Ti_{40}Hf_{2.5}Zr_{7.5}Ni_{40}Cu_5Co_5$ ,  $Ti_{40}Hf_5Zr_5Ni_{40}Cu_5Co_5$  и  $Ti_{40}Hf_{7.5}Zr_{2.5}Ni_{40}Cu_5Co_5$  (энтропия смешения  $1.3R$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная) с памятью формы, показали, что увеличение концентрации циркония по сравнению с концентрацией

гафния улучшает функциональные свойства этих материалов. Поэтому можно предполагать, что и высокоэнтропийный сплав с повышенным содержанием циркония по сравнению с гафнием будет демонстрировать лучшие функциональные свойства. В связи с этим цель работы состоит в исследовании функциональных свойств высокоэнтропийного сплава  $Ti_{16}Hf_{8.5}Zr_{25.5}Ni_{16}Cu_{17}Co_{17}$  и сравнении полученных данных со свойствами сплава  $Ti_{16}Hf_{17}Zr_{17}Ni_{16}Cu_{17}Co_{17}$  (энтропия смешения  $1.79R$ ), опубликованными ранее в [7]. В этих сплавах суммарная концентрация циркония и гафния одинакова и составляет 34 at.%, однако в сплаве, исследуемом в настоящей работе, концентрация гафния относится к концентрации циркония как 1/3.

Шихту из чистых элементов (чистота 99.99%) составляли так, чтобы она соответствовала заявленному составу в атомных процентах. Слитки массой 20 г были получены вакуумно-дуговой плавкой с использованием водоохлаждаемой медной изложницы (подробно описано в [2]). Конфигурационную энтропию рассчитывали по известной формуле [2], она составила  $1.73R$ .

Для исследования структуры слитки диаметром 20 мм и высотой 8 мм разрезали методом электроэрозионной резки на пластины толщиной 2 мм, которые подвергали механической (шлифовка на абразивной бумаге зернистостью от 120 до 400) и электролитической полировке (с использованием электролита 10%  $HClO_4$  + 90%  $C_2H_5OH$  при температуре  $-20$  °С). Структуру сплавов исследовали на плоских полированных образцах методом рентгеноструктурного анализа (интервал углов от 20 до 110°, шаг сканирования  $0.02^\circ$ , излучение  $CuK_\alpha$ ) и сканирующей электронной микроскопии. Химический состав определяли методом энергетического



**Рис. 1.** *a* — изображение структуры сплава  $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{8.5}\text{Zr}_{25.5}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$ , полученное в сканирующем электронном микроскопе. Стрелками показаны вторичные частицы. *b* — дифрактограмма сплава, полученная при комнатной температуре, индексами указаны плоскости аустенитной *B2*-фазы.

дисперсионного рентгеновского анализа. Мартенситные превращения были изучены методом четырехточечного измерения электросопротивления при охлаждении и нагревании в интервале от 100 до  $-170^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Для исследования функциональных свойств из пластины толщиной 0.8 mm вырезали плоские образцы с плечиками для растяжения (ширина и длина рабочей части 1 и 7 mm). Для того чтобы исследовать псевдоупругость, образцы растягивали до разрушения с промежуточными разгрузками при постоянных температурах из интервала от  $-125$  до  $100^\circ\text{C}$ . По диаграммам деформирования определяли напряжение наведения мартенсита  $\sigma_{\text{SIM}}$  как величину  $\sigma_{0.2}$  и псевдоупругую деформацию  $\varepsilon^{\text{SE}}$  как максимальную деформацию, вернувшуюся нелинейно при разгрузке. Для исследования обратимой деформации образцы охлаждали и нагревали под постоянным напряжением в интервале температур от 100 до  $-150^\circ\text{C}$  (минимальное значение, достижимое в термокамере). По зависимостям  $\varepsilon(T)$  определяли обратимую деформацию  $\varepsilon^{\text{SM}}$  как деформацию, восстановленную при нагревании, необратимую деформацию  $\varepsilon_r$  как разность между накопленной и восстановленной деформаций, а также температуры  $M_s$  и  $A_f$  начала прямого и окончания обратного переходов. Все испытания проводили в установке Shimadzu AG-50kN, оснащенной криотермокамерой и видеоэкстензометром для бесконтактного измерения деформации.

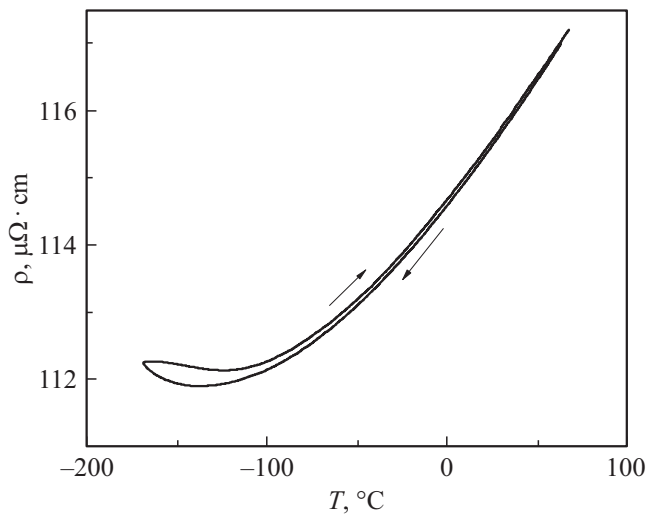
Исследование структуры показало, что сплав обладает структурой, характерной для литых сплавов. Матрица состоит из дендритных ячеек, а частицы вторичных фаз находятся в междендритном пространстве (рис. 1, *a*), что характерно для многокомпонентных сплавов с памятью формы [1,2,8]. Тело дендритных ячеек обеднено медью и цирконием ( $\text{Ti}_{15}\text{Hf}_{11}\text{Zr}_{23}\text{Ni}_{17}\text{Cu}_{14}\text{Co}_{20}$ ), а периферия ячеек, напротив, обогащена этими элементами

( $\text{Ti}_{17}\text{Hf}_7\text{Zr}_{26}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{14}$ ). Вторичные частицы, расположенные в междендритном пространстве, также обогащены медью и цирконием ( $\text{Ti}_{24}\text{Hf}_5\text{Zr}_{28}\text{Ni}_{13}\text{Cu}_{22}\text{Co}_8$ ) по сравнению с номинальным составом шихты. Суммарное содержание титана, гафния и циркония в частицах составляет 57 at.%. Эту величину необходимо считать заниженной, поскольку помимо частиц малого размера под электронный пучок попадает и матрица, в которой концентрация титановой группы значительно ниже. На основании этого сделано заключение, что частицы можно отнести к составу интерметаллидной фазы  $(\text{Ti},\text{Hf},\text{Zr})_2(\text{Ni},\text{Cu},\text{Co})$  подобно тому, как это наблюдали в работах [2,8].

Согласно рентгеноструктурному анализу, матрица имеет *B2* аустенитную структуру (рис. 1, *b*). Помимо структурных рефлексов, сумма индексов которых является четной, наблюдали сверхструктурные рефлексы, сумма индексов которых нечетна. Это указывает на то, что в сплаве имеет место упорядочение, т.е. атомы Hf и Zr расположены в подрешетке Ti, а атомы Cu и Co — в подрешетке Ni, что также характерно для подобных сплавов [2].

На рис. 2 представлена зависимость электросопротивления от температуры, полученная в исследуемом сплаве. Видно, что в интервале от  $-110$  до  $-170^\circ\text{C}$  наблюдается anomalous (возрастание при охлаждении и убывание при нагревании) изменение электросопротивления с гистерезисом. Это может свидетельствовать о том, что в указанном интервале температур происходит фазовое превращение, однако при охлаждении до  $-170^\circ\text{C}$  оно находится на начальной стадии и лишь небольшая доля сплава переходит в мартенсит.

При деформировании образцов наблюдали проявление эффекта псевдоупругости — нелинейный возврат деформации при разгрузке (рис. 3, *a*). При на-



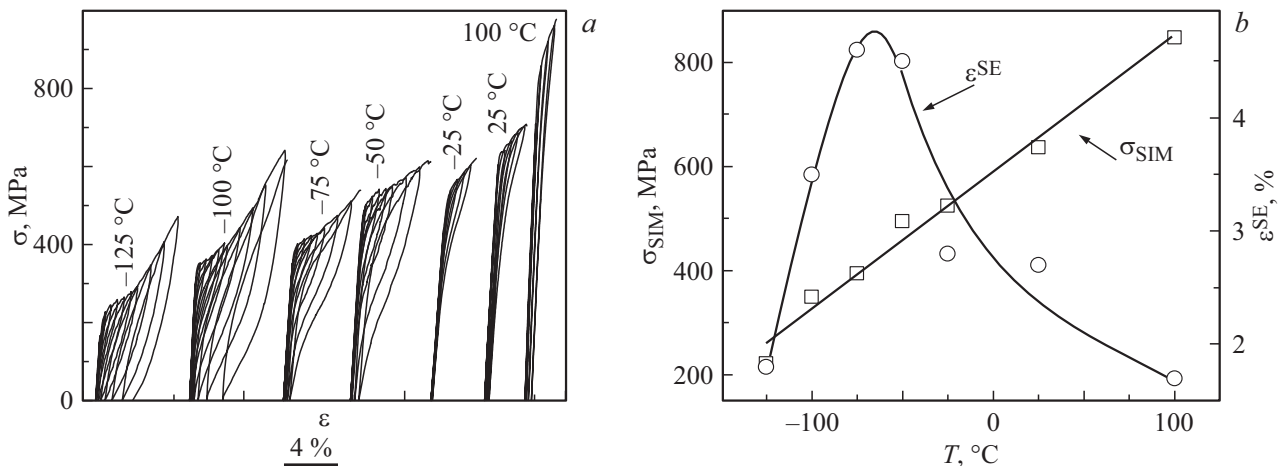
**Рис. 2.** Изменение электросопротивления при охлаждении и нагревании сплава  $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{8.5}\text{Zr}_{25.5}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$ .

грузке неупругая деформация обусловлена наведением мартенсита, а нелинейное изменение деформации при разгрузке — обратным превращением из мартенсита в аустенит. При температурах деформирования ниже  $-75^\circ\text{C}$  мартенсит при разгрузке не полностью исчезает, поскольку эти температуры ниже или сопоставимы с температурой  $A_f$ . Поскольку часть мартенсита не испытывает обратного перехода, в сплаве накапливается остаточная деформация. При температурах выше  $A_f$  (выше  $-100^\circ\text{C}$ ) мартенсит полностью превращается в аустенит при разгрузке, и деформация полностью восстанавливается (рис. 3, *a*). Важно отметить, что нелинейный возврат деформации при разгрузке наблюдали даже при температуре  $100^\circ\text{C}$ . На основании этого можно заключить, что в исследуемом сплаве ширина температурного интервала наведения мартенсита при деформировании составляет как минимум  $225^\circ\text{C}$ .

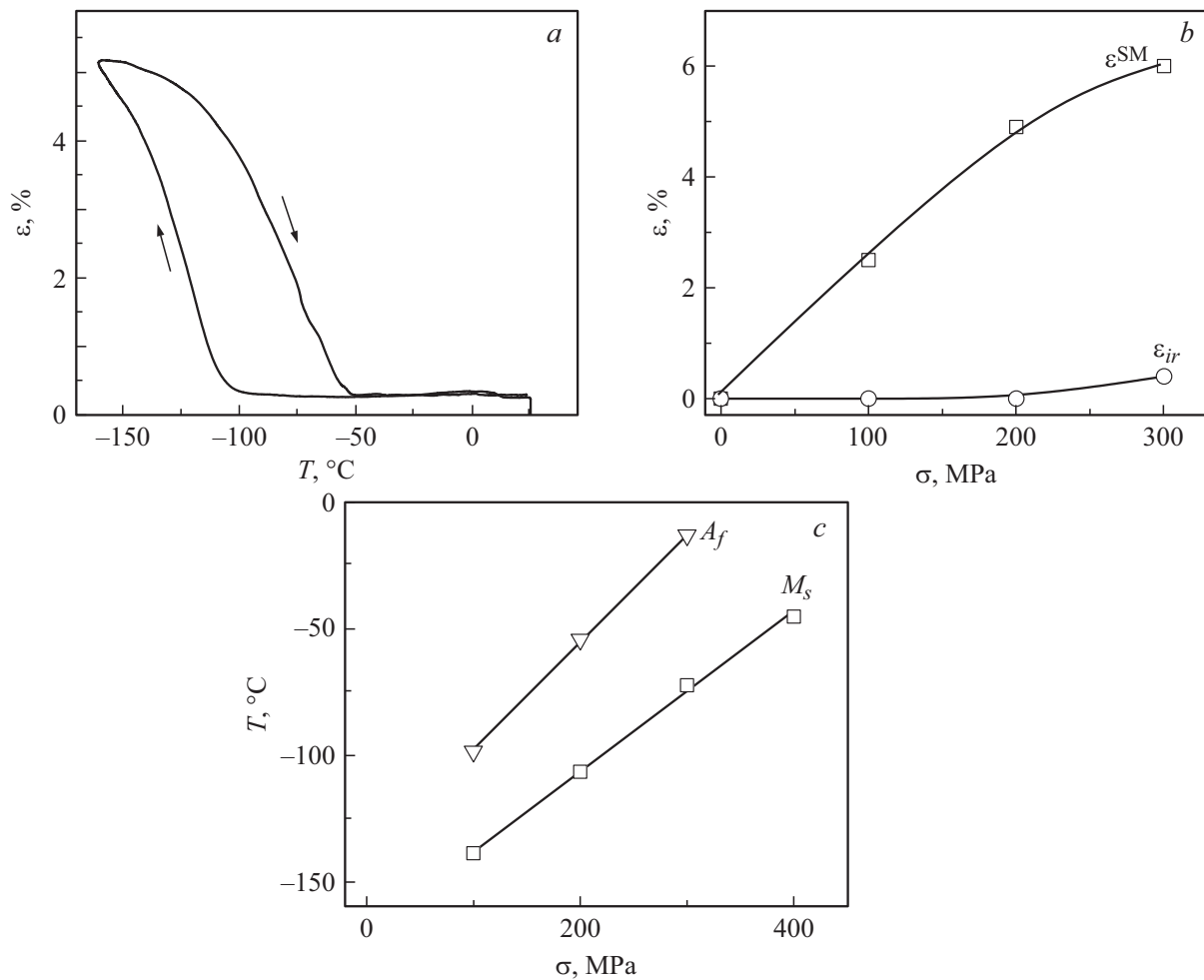
Зависимость  $\sigma_{\text{SIM}}(T)$  является линейной с угловым коэффициентом  $d\sigma/dT = 2.6 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$  (рис. 3, *b*). Анализ известных данных [3,4,7] показывает, что полученное значение  $d\sigma/dT$  является минимальным для высокоэнтропийных сплавов системы  $\text{Ti-Hf-Zr-Ni-Cu-Co}$ . Так, например, в сплаве  $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{17}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$  этот коэффициент составляет  $2.9 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$  [7]. Из рис. 3, *b* видно, что зависимость псевдоупругой деформации от температуры деформирования является немонотонной и максимум  $4.5\%$  наблюдается в температурном интервале от  $-75$  до  $-50^\circ\text{C}$ . Величина псевдоупругой деформации близка к наблюдавшейся в монокристаллах сплава  $(\text{Ti,Hf,Zr})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$  в режиме сжатия [3,9] или в тонких лентах и волокнах того же состава в режиме растяжения [4,10].

Для исследования обратимой деформации образцы охлаждали и нагревали под постоянным напряжением. При охлаждении наблюдали накопление деформации за счет прямого перехода, а при нагревании — восстановление деформации за счет обратного перехода (рис. 4, *a*). Полученные данные показали, что с ростом напряжения обратимая деформация увеличивается до  $6\%$  (рис. 4, *b*), что является рекордным значением среди сплавов этой системы [4,9,11]. Более того, такая обратимая деформация имеет место при сравнительно невысоком напряжении ( $300 \text{ MPa}$ ). Необратимая деформация наблюдается только при охлаждении под напряжением  $300 \text{ MPa}$  и составляет всего  $0.4\%$ . Таким образом, даже при наличии необратимой деформации коэффициент возврата, равный отношению деформации, восстановленной при нагревании, к деформации, накопленной при охлаждении, составляет чуть меньше  $94\%$ .

Температуры мартенситных переходов линейно нарастают с напряжением (рис. 4, *c*), однако даже при самом высоком значении напряжения эти температуры не превышают комнатную. Это позволяет использовать разработанный сплав для низкотемпературных приложений. По зависимости  $M_s(\sigma)$  определили ее угол наклона,



**Рис. 3.** *a* — диаграммы деформирования, полученные при разных температурах. *b* — зависимости напряжения наведения мартенсита и псевдоупругой деформации от температуры деформирования.



**Рис. 4.** Изменение деформации при охлаждении и нагревании под напряжением 200 МПа (а) и зависимости обратимой и необратимой деформации (b) и температур  $M_s$  и  $A_f$  (c) от напряжения.

который составил  $0.313 \text{ }^\circ\text{C}/\text{MPa}$ . Обратная величина равна  $3.2 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ , что близко к коэффициенту  $2.6 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ , определенному по зависимости  $\sigma_{SIM}(T)$ , представленной на рис. 3, b.

Сравнение функциональных свойств сплава  $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{8.5}\text{Zr}_{25.5}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$  (для краткости обозначим его  $S$ -1/3), исследованного в настоящей работе, с аналогичными свойствами сплава  $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{17}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$  (назовем его  $S$ -1/1), опубликованными ранее в [7], показывает явные преимущества сплава с избытком циркония. Прежде всего в сплаве  $S$ -1/3 температурный интервал проявления псевдоупругости на  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  превосходит интервал в сплаве  $S$ -1/1. Максимальная псевдоупругая деформация в сплаве  $S$ -1/1 составляет 4%, однако такое значение наблюдается при температуре  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ , и оно понижается с ростом температуры деформирования. Так, при температурах  $-75$  и  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  псевдоупругая деформация падает до 2.5%, тогда как в сплаве  $S$ -1/3 при тех же температурах деформирования она составляет 4.5%. Это связано с тем, что в сплаве  $S$ -1/3 температуры переходов выше, чем в  $S$ -1/1, поэтому

оптимальные условия для проявления псевдоупругости наблюдаются при более высоких температурах, что важно для применения.

Величина обратимой деформации в сплаве  $S$ -1/1 не превышает 1% даже при охлаждении под напряжением 400 МПа, тогда как в сплаве  $S$ -1/3 эта величина в 6 раз больше и наблюдается при напряжении 300 МПа. Это обусловлено тем, что в сплаве с избытком циркония температуры переходов выше, чем в эквиатомном сплаве, поэтому при охлаждении до минимально возможной температуры в сплаве  $S$ -1/3 достигается большая полнота прямого превращения, чем в сплаве  $S$ -1/1, что приводит к более высокой обратимой деформации. Таким образом, результаты работы показали, что новый сплав  $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{8.5}\text{Zr}_{25.5}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$ , разработанный и исследованный в настоящей работе, демонстрирует лучшие функциональные свойства по сравнению с эквиатомным сплавом  $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{17}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$  и другими известными высокоэнтропийными сплавами с памятью формы и может быть применен для приводов в криогенной технике.

## Благодарности

Исследования структуры проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (ресурсные центры „Нанотехнологии“ и „Рентгенодифракционные методы исследования“).

Авторы выражают благодарность В.Д. Калганову за помощь в проведении экспериментов на сканирующем микроскопе.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (№ 22-19-00169\_П).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] L. Peltier, L. Thiercelin, F. Meraghi, *Shape Mem. Superelastic.*, **11**, 255 (2025).  
DOI: 10.1007/s40830-025-00532-1
- [2] N. Resnina, S. Belyaev, A. Sibirev, I. Ponikarova, A. Ivanov, R. Bikbaev, T. Rebrov, M. Starodubova, S. Berezovskaya, M. Kalnitskaya, A. Bazlov, V. Andreev, V. Kalganov, *J. Alloys Compd.*, **968**, 172040 (2023).  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172040
- [3] Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, Z.V. Pobedennaya, L.P. Yakovleva, A.V. Vyrodova, I.V. Kuksgauzen, *Shape Mem. Superelastic.*, **9**, 300 (2023).  
DOI: 10.1007/s40830-022-00411-z
- [4] Y.-T. Hsu, N.-H. Lu, Y. Kimura, R. Kainuma, C.-H. Chen, *Scripta Mater.*, **259**, 116557 (2025).  
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2025.116557
- [5] W. Li, D. Xie, D. Li, Y. Zhang, Y. Gao, P.K. Liaw, *Prog. Mater. Sci.*, **118**, 100777 (2021).  
DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100777
- [6] N. Resnina, S. Belyaev, A. Ivanov, R. Bikbaev, I. Ponikarova, M. Starodubova, T. Rebrov, A. Bazlov, V. Andreev, V. Kalganov, *J. Alloys Compd.*, **1010**, 177479 (2025).  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.177479
- [7] N. Resnina, S. Belyaev, A. Ivanov, R. Bikbaev, I. Ponikarova, M. Starodubova, T. Rebrov, A. Bazlov, *J. Alloys Compd.*, **1044**, 184322 (2025). DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.184322
- [8] C. Hinte, A. Fantin, K. Barianti, S. Herbst, J. Frenzel, G. Eggeler, H.J. Maier, *Discov. Mater.*, **4**, 84 (2024).  
DOI: 10.1007/s43939-024-00134-1
- [9] Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, L.P. Yakovleva, A.V. Vyrodova, I.V. Kuksgauzen, *Mater. Lett.*, **330**, 133274 (2023).  
DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133274
- [10] I.U. Rehman, Y.-W. Kim, S. Li, T.-H. Nam, *Intermetallics*, **169**, 108274 (2024). DOI: 10.1016/j.intermet.2024.108274
- [11] S.-H. Chen, Y.-J. Chen, *Scripta Mater.*, **162**, 185 (2019).  
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2018.11.023