

PACS numbers: 61.43.Dg, 61.46.Hk, 61.72.Hh, 62.20.Qr, 72.15.Eb, 81.40.Cd, 81.40.Ef

Вплив різних типів деформацій на електроопір високоентропійного стопу CrMnFeCoNi

Ю. П. Мазур, Р. В. Остапенко, М. П. Семенько

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна*

Показано можливість виготовлення виробів у вигляді дротів з високоентропійного стопу (ВЕСу) CrMnFeCoNi та досліджено вплив холодних деформацій вальцюванням і волочінням на електротранспортні властивості. Встановлено, що при обох типах деформацій виявляється аномальна залежність електричних параметрів з ростом величини деформації ε . Визначено, що температурна залежність електроопору при нагріванні деформованих зразків характеризується аномальною *S*-подібною формою. Одержані результати співвіднесені до наявності в дослідженому ВЕСі «*K*-стану», пов'язаного з виникненням у деформованих стопах нанодоменів з типом впорядкування, що відрізняється від впорядкування загальної матричної структури ВЕСу.

Possibility of fabrication of wire of high-entropy alloy (HEA) CrMnFeCoNi is shown. Influences of cold rolling and dragging deformations on the electronic-transport properties are investigated. As revealed, increasing of the both types of deformations, ε , leads to anomalous dependences of the electrical parameters. The *S*-like form of the electrical-resistivity temperature dependences is revealed. The obtained results are related to existence of '*K*-state' in the investigated HEA. Such state is connected to existence the nanodomains, which are ordered by means of the mode different from the HEA matrix structure.

Показана возможность изготовления изделий в виде провода из высокоэнтропийного сплава (ВЭСа) CrMnFeCoNi и исследовано влияние холодных деформаций прокатки и волочения на электротранспортные свойства. Установлено, что при обоих типах деформаций проявляется аномальная зависимость электрических параметров с ростом величины деформации ε . Определено, что температурная зависимость электросопротивления при нагреве деформированных образцов характеризуется аномальной *S*-подобной формой. Полученные результаты соотнесены к наличию в исследованном ВЭСе «*K*-состояния», связанного с возникновением

в деформированных сплавах нанодоменов с типом упорядочения, который отличается от упорядочения общей матричной структуры ВЭСа.

Ключові слова: високоентропійний стоп, питомий електроопір, мікротвердість, пластична деформація.

Key words: high-entropy alloy, resistivity, microhardness, plastic deformation.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, удельное электросопротивление, микротвёрдость, пластическая деформация.

(Отримано 21 листопада 2016 р.)

1. ВСТУП

Високоентропійні стопи (ВЕСи) — новий клас матеріалів, що складаються з п'ятьох і більше металічних складових, але, на відміну від традиційних металевих стопів, їх вміст близький до еквіатомового [1]. Ці стопи характеризуються достатньо простою кристалічною структурою, зазвичай однофазною, або з дендритними чи інтерметалідними макровключеннями. Хоча і ряд досліджень вказують на те, що ніякого типу впорядкування, крім структури твердого розчину, для більшості однофазних ВЕСів не виявляється [2], але велика кількість компонентів уможливує допустити можливість виникнення в таких стопах нанообластей з особливим типом близького впорядкування, що відрізняється від впорядкування в структурі твердого розчину. Саме така ситуація достатньо часто спостерігається в аморфних стопах, де особливості кластерної будови при легуванні таких стопів певними елементами дають можливість обґрунтувати ряд магнетних та електричних властивостей [3, 4]. Такий підхід до ВЕСів на сьогодні практично не зустрічається.

Завдяки своїм особливим фізико-хімічним і механічним властивостям ВЕСи знаходять широке застосування в якості конструкційних матеріалів [5], антикорозійних матеріалів [6]. Їх можна застосовувати і в інших сферах. Так, магнетні властивості таких матеріалів зі зміною складу можуть змінюватися від феромагнетних до парамагнетних, а також суперпарамагнетних [7]. Деякі з цих стопів можуть бути застосовані в якості магнетом'яких стопів [8].

Крім цього, ВЕСи характеризуються значенням питомого електроопору ρ , що може складати 90–200 мкОм·см, та малою величиною температурного коефіцієнта опору (ТКО) α ($\sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) [9, 10]. Ці параметри відрізняються від параметрів, якими характеризуються традиційні металеві стопи, але близькі до параметрів, якими характеризуються аморфні стопи. Їх значення та порівняно висока термічна й хімічна стабільності ВЕСів [6] уможливають в перспекти-

ві використовувати ВЕСи в прецизійних електронних виробках, таких як еталонні опори, тензодатчики, термопари тощо. В якості таких складових зазвичай матеріал використовується у вигляді дрітків або фольг, ефективними методами виготовлення яких є вальцювання та волочіння. Оскільки такі методи оброблення матеріалу включають в себе сильне пластичне деформування зразків, то цілком зрозуміло, що внаслідок дефектоутворення та структурних змін має відбуватися і зміна електричних параметрів таких матеріалів. В цілому ж, серед літературних даних зустрічаються результати досліджень впливу деформації холодного вальцювання на структуру та механічні властивості ВЕСів [11], але результати еволюції в такому процесі електричних властивостей зустрічаються достатньо рідко, а відомості про одержання виробів з таких матеріалів методом волочіння відсутні.

В роботі представлено результати дослідження впливу пластичної деформації методами холодного вальцювання та волочіння на електрофізичні властивості високоентропійного стопу CrMnFeCoNi, який характеризується рядом механічних параметрів, що уможливають формувати вироби з цього матеріалу саме зазначеними методами.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

В роботі було досліджено ВЕС складу CrMnFeCoNi, виготовлений з хемічно чистих елементів шляхом топлення шихти відповідного складу у електричній дузі в атмосфері чистого аргону. З одержаного зливка при його гомогенізації вирізалися зразки поперечним перерізом 1×1 мм², які потім деформували в холодному стані шляхом прокатування між парою вальців (деформація вальцювання) та протяжкою через каскад пуансонів (деформація волочіння). Ступінь деформації визначали так: $\varepsilon = (d_0 - d)/d_0 \cdot 100$ (%), де d_0 та d — товщини чи діаметри вихідного та продеформованого зразків. Термо-е.р.с. визначали при фіксованій різниці температур для термопари, одна гілка якої була еталонною (оливо), а інша являла собою деформований матеріал. Структуру та фазовий склад досліджували рентгенівською дифракцією на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CoK_α -випромінення, а температурні залежності електроопору $R(T)$ — стандартною чотирозондовою методикою в температурному інтервалі 300–900 К. Питомий опір визначався з точністю не гірше, ніж 7%.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження показали, що з вирізаних заготовок можна вигото-

вити зразки з максимальним ступенем деформації при вальцюванні до 90%. Вальцювання до більших значень деформацій призводило до виникнення тріщин на краях зразків. Максимальна деформація при волочінні складала 60% і була обмежена мінімальним діаметром наявних фільтр ($\varnothing 0,5$ мм); тому нижню межу в цьому випадку не встановлено. Але сам факт уможливує констатувати, що з ВЕСу CrMnFeCoNi успішно можна виготовляти вироби у вигляді дротів.

За результатами рентгенівської дифракції ніяких помітних фазових змін при обох типах деформації не відбувається, а параметр ґратниці $a = 0,360$ нм практично не змінюється. Слід відмітити, що при деформаціях виникає текстура з напрямком $\langle 111 \rangle$, що перпендикулярний площині вальцювання, або паралельна осі напрямку волочіння.

На рисунку 1 показано залежності питомого електроопору ρ_{300} при $T = 300$ К (рис. 1, а), термічного коефіцієнта опору α_{300} (рис. 1, б) та деформаційної термо-е.р.с. ΔS_T (рис. 1, в) від величини деформації

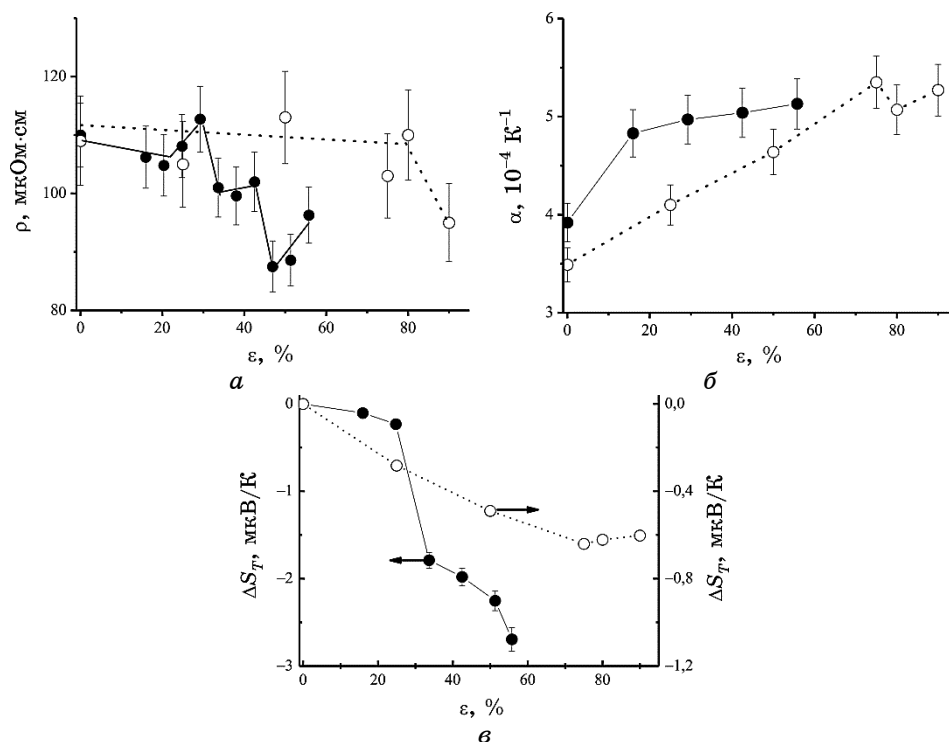


Рис. 1. Залежність питомого опору ρ (а), температурного коефіцієнта опору α (б) та наведеної деформацією термо-е.р.с. ΔS_T (в) від деформації волочінням (чорні кружки) та вальцюванням (білі кружки).¹

мацій ε вальцюванням та волочінням. Цілком зрозуміло, характер деформацій при обох типах оброблення є різним, і кількісне порівняння за величиною ε в цьому випадку є недоречним, але таке представлення результатів дає можливість побачити, що якісно деформаційний вплив на досліджені фізичні параметри є однаковим.

Деформація вальцюванням практично не змінює (в межах точності) значення ρ_{300} в області деформацій 0–80% і приводить до його зменшення при більших деформаціях. В цьому випадку має місце зростання α_{300} . У випадку ж деформації волочінням має місце деяке немонотонне і певним чином ступінчасте зменшення ρ_{300} з ε , і при $\varepsilon > 30\%$ таке зменшення стає достатньо помітним і перевищує максимальну експериментальну похибку. Це також супроводжується зростанням α_{300} . Ступінчастий характер залежності ρ_{300} від ε при деформації волочінням детально аналізувати не будемо, але сам факт зменшення ρ_{300} та й навіть практично постійне його значення, як це має місце у випадку деформації вальцюванням, є нетиповими для металевих систем, де внесені пластичною деформацією додаткові дефекти зазвичай призводять до зростання опору та відповідного зменшення ТКО.

Деформаційні зміни ΔS_T також виявляються подібними, а саме, при обох типах деформацій ΔS_T за абсолютною величиною зростає (рис. 1, в). У випадку деформації прокатуванням має місце монотонне зростання $|\Delta S_T|$ з його насиченням при деформаціях, більших за 80%. У випадку деформації волочінням насичення $|\Delta S_T|$ не спостерігається, і при деформаціях близьких до 30% має місце його стрибкоподібна зміна. Слід відмітити, що значення $|\Delta S_T|$ при деформації волочінням значно більше, ніж у випадку деформації вальцюванням (на рис. 1, в ці залежності зображено в різних масштабах).

Крім такої незвичної поведінки ρ_{300} та α_{300} , слід відзначити й нетипову деформаційну мікротвердість H_V для зразків, підданих деформації прокатуванням. Таку залежність зображено на рис. 2. Для зразків без відпалу, яких вирізано безпосередньо зі зливка, має місце зменшення H_V до $\varepsilon \cong 80\%$ (на рис. 2 таку залежність H_V від ε позначено світлими кружками), що, як і у випадку ρ_{300} та α_{300} , є аномальним для традиційних металевих систем. Слід відмітити, що залежність H_V від ε попередньо відпалених зразків має дещо інший характер (на рис. 2 — темні кружки): H_V при $\varepsilon \cong 0\%$ є значно меншою, а залежність H_V від ε є зростаючою у всьому інтервалі деформацій, проте, залежності для обох типів зразків практично збігаються при деформаціях вище, ніж 80%.

На жаль, дослідження впливу деформування на електричні властивості попередньо відпалених зразків нами не було проведено.

Додатково до цього, дослідження температурних залежностей електроопору уможливили встановити, що на температурних за-

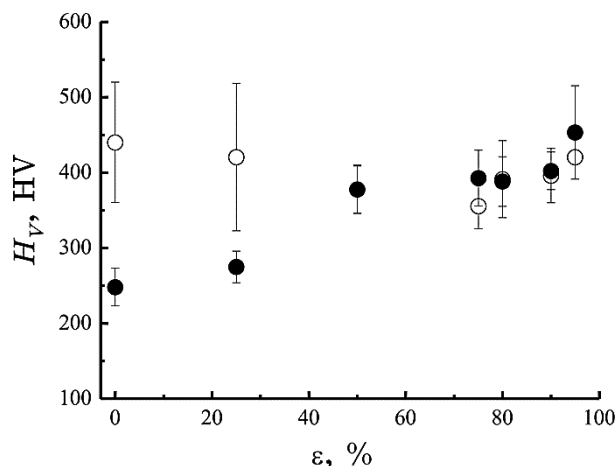


Рис. 2. Залежність мікротвердості H_V від величини деформації вальцюванням ε для вальцьованих зразків без відпалу (світлі кружки) та зразків підданих відпалу перед вальцюванням при 950°C протягом 30 хв. (темні кружки).²

лежностях електроопору для обох типів деформацій у першому циклі нагрівання виявляється S -подібна особливість. Така особливість зникає вже при другому циклі нагрівання, і при цьому має місце незначне (близько 3%) збільшення опору.

Приклад такої особливості зображено на рис. 3. Сама ж особливість і деяке зростання ρ_{300} також є аномальними для традиційних металевих стопів, для яких зазвичай відпал зумовлює зменшення ρ_{300} (при відсутності певних типів фазових перетворень).

Крім цього, було встановлено, що положення аномальної області на температурній залежності електроопору залежить від швидкості нагрівання. Це добре видно на рис. 4, де зображено залежності $R/R_{300}(T)$ в температурному інтервалі від 700 до 900 К. Як видно, така аномалія зі зменшенням швидкості нагрівання (залежності від 1 до 4) зсувається до більш низьких температур, причому зміщуються всі температури, що визначають таке перетворення: T_s та T_f — температури абсолютного початку та кінця перетворення відповідно (визначались як помітні відхилення залежностей від апроксимаційних лінійних залежностей до початку та після перетворення), T_{x1} та T_{x2} — умовні температури початку та кінця перетворення відповідно (визначались як точки перетину близьких до лінійних залежностей різних областей перетворення), а $T_x = (T_{x1} + T_{x2})/2$, що умовно можна прийняти за температуру, яка визначає максимум швидкості перетворення. Для всіх цих температур нами було використано Кіссінджеріву

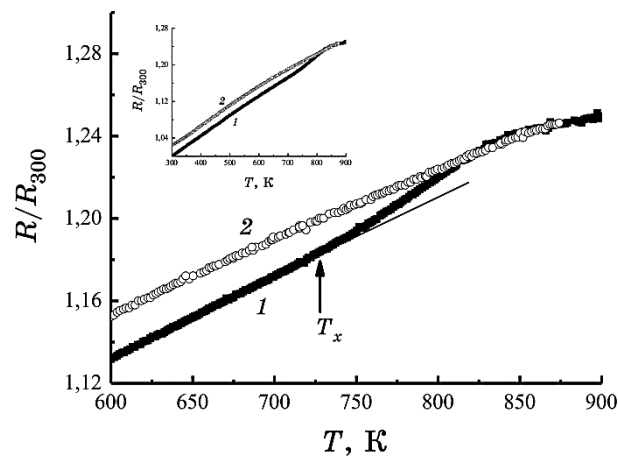


Рис. 3. Типова S -подібна особливість на залежності $R(T)$ для деформованих зразків (на вставці — ця ж залежність в більш широкому температурному інтервалі).³

методу [12], за якою було знайдено енергію активації, що відповідає кожній з температур.

На рисунку 5 зображено Кіссінджеріві графіки для різних рівнів визначення температур перетворення після деформації вальцюванням (рис. 5, *a*) та волочінням (рис. 5, *б*). Похибка у визначенні E для кожної із залежностей, зображених на рис. 5, не перевищує 10%, що є типовим для цієї методи [13]. В ряду температур $T_s \rightarrow T_{x1} \rightarrow T_x \rightarrow T_{x2} \rightarrow T_f$ вона змінюється наступним чином: $(124 \pm 9) \rightarrow (197 \pm 20) \rightarrow (238 \pm 21) \rightarrow (282 \pm 23) \rightarrow (246 \pm 11)$ кДж/моль після вальцювання та $(190 \pm 6) \rightarrow (204 \pm 5) \rightarrow (211 \pm 6) \rightarrow (226 \pm 13) \rightarrow (220 \pm 10)$ кДж/моль після протягнення. Отже, для обох типів деформацій енергії активації достатньо близькі і визначаються процесами зародження та росту, що відбуваються з різними швидкостями на різних стадіях перетворень [14]. Якраз ці перетворення обумовлюють відповідні S -подібні особливості на температурних залежностях опору.

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Збільшення електроопору при відпалі попередньо холоднодеформованих зразків та S -подібна форма залежності $R(T)$ характерні для так званого « K -стану», що проявляється в ряді деформованих стопів заміщення (в більшості з перехідних металів) [15, 16]. Тому, на нашу думку, одержана деформаційна поведінка параметрів електроопору ВЕСу CrMnFeCoNi не є якимось особливим проявом «вискоентропійних» особливостей ВЕСів, і може бути пояснена по ана-

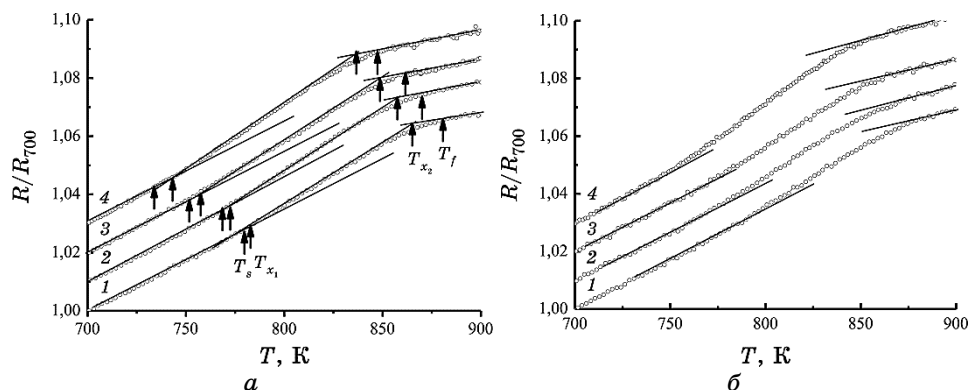


Рис. 4. Температурні залежності нормованого електроопору R/R_{700} (R_{700} — електроопір при $T = 700$ К) вальцьованих зразків (а) (деформація 80%) та зразків, підданих деформації волочінням (б) (деформація 58%). Залежності одержано з різними швидкостями нагрівання: 1 — 34,4, 2 — 20,4, 3 — 13,6 і 4 — 8,2 К/хв. (графіки зсунуто послідовно один відносно другого на величину $\Delta(R/R_{700}) = 0,01$).⁴

логії з « K -станом». В цьому випадку більший електроопір відпалених зразків пов'язують з утворенням стабільних нанодоменів з певним типом близького порядку, що призводять до додаткових розсіювальних центрів для електронів провідності. Це підтверджується і результатами досліджень електронною мікроскопією та дифракцією Рентгенових променів [17]. Серед причин, що відповідають за збільшення електроопору в попередньо розупорядкованих деформацією зразках відмічають як малий розмір таких доменів, так і особливості sd -розсіяння в них [18, 19].

Оскільки для дослідженого ступу CrMnFeCoNi температурна поведінка електроопору повністю відповідає поведінці, притаманній K -стану, а складові ВЕСу — перехідні метали, то є цілком логічним прояв відповідного стану й у цій системі. Кінетичний аналіз S -подібної особливості на залежності $R(T)$ дає підставу також вважати, що деякі області зі своїм типом впорядкування в процесі відпалів зароджуються із загальної матричної фази, якою характеризується ВЕС CrMnFeCoNi.

Залежності мікротвердості від ε також цілком логічно узгоджуються з припущенням про наявність нанодоменів — областей з особливим типом впорядкування — у матричній структурі. Дійсно, ототожнення таких нанодоменів з зонами Гінье-Престона, що іноді зустрічається при поясненні K -стану [20], цілком логічно пояснює зменшення H_V на початковій стадії деформації (до $\varepsilon \cong 80\%$), оскільки зони Гінье-Престона зазвичай приводять до поліпшених механічних властивостей, в тому числі і

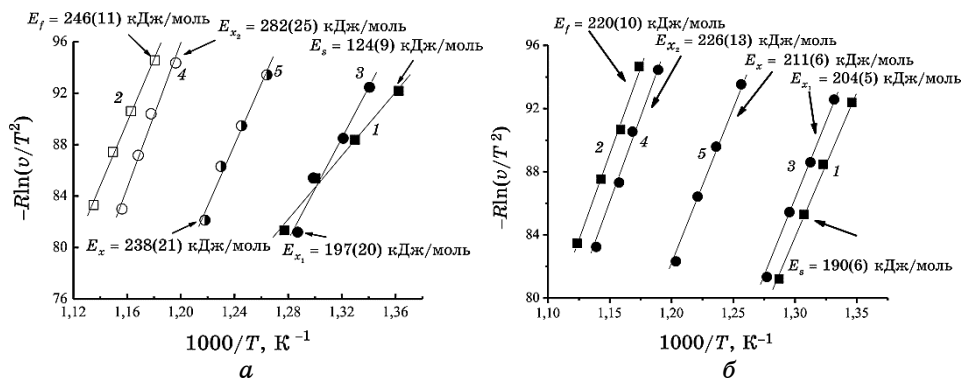


Рис. 5. Кіссінджеріві графіки (залежності $\ln(v/T_x^2)$ від $1/T_x$) вальцьованих зразків (а) (деформація 80%) та зразків, підданих деформації волочінням (б) (деформація 58%), побудовані для різних рівнів визначення температур перетворення (див. рис. 4, а): 1 — T_s , 2 — T_f , 3 — T_{x1} , 4 — T_{x2} та 5 — T_x . Значення відповідних енергій активацій наведено на рисунку.⁵

мікротвердості. Руйнування таких зон або нанодоменів і є причиною зменшення H_V . В подальшому має звичайний деформаційний механізм зміцнення ВЕСу, що й зумовлює зростання H_V при більших деформаціях.

Слід відмітити, що дослідження впливу деформації на мікротвердість стопів складу CrMnFeCoNi [14, 21] вказують на те, що H_V зі збільшенням ε зростає більше ніж вдвічі при деформуванні ВЕСу аж до $\varepsilon \approx 80\%$, що не узгоджується з одержаними нами залежностями H_V від ε . Але і в нашому випадку відпал зразків, що були використані для дослідження впливу деформації на електроопір, при $T = 950^\circ\text{C}$ призводить до пониження мікротвердості H_V до $(248 \pm 25)H_V$ ($125\text{--}220H_V$ — за результатами [14, 21, 22]) та до зростаючої залежності H_V від ε , що досягає значення $(453 \pm 25)H_V$ після деформування зразка до $\varepsilon = 95\%$ (рис. 2), що досить добре узгоджується з результатами робіт [14, 21].

На нашу думку причиною цього може бути різний вихідний стан досліджуваних зразків. Збільшення H_V , що одержано в [14, 21] та має місце для відпалених зразків, можна розглядати наслідком початкової відсутності в зразках таких нанодоменних областей, що будуть руйнуватися при деформації. Це обумовлено тим, що зразки для досліджень були піддані рекристалізаційному відпалу при T близько 1000°C (в нашому випадку — 950°C). Оскільки Гіббсова вільна енергія $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то при таких T слід очікувати значного внеску ентропії змішування $T\Delta S$, максимальне значення якої досягається у випадку відсутності будь-якого впорядкування. Хоча і в нашому випадку виливки піддавалися гомогенізувальному відпалу при подібних температурах,

але дослідження проводилися на зразках, вирізаних за допомогою іскрового розряду. Якщо в такому випадку $T\Delta S$ буде малим, то в цьому випадку можуть утворюватися нанодоменні з елементів, для яких є найбільш сприятливі умови (це буде визначатися ентальпійним внеском ΔH між елементами).

Відомо, що рекристалізація (для досліджених стопів початок — при T більше ніж 600°C , тобто верхня температура наших досліджень) призводить до зменшення H_V [14], але на залежності H_V вальцьованих зразків CrMnFeCoNi відмічається зростання мікротвердості на 10–15% після їх відпалу при температурі $400\text{--}500^\circ\text{C}$ [14]. Це нижче ніж початок рекристалізаційних процесів, але збігається з температурою, у якій і спостерігається особливість на залежності $R(T)$. Крім цього, рекристалізовані зразки стопу CrMnFeCoNi характеризуються значенням H_V , що складає величину $125\text{--}220H_V$ [14, 21, 22], яка нижче ніж мікротвердість наших зразків у вихідному стані ($440 \pm 50H_V$), що також на користь припущення про наявність у наших зразках нанодоменних областей.

Таким чином, якщо припустити, що розглянуті нанодоменні області частково вже є у стопі після його одержання, то при деформуванні мають місце два процеси: руйнування таких нанодоменних областей і зростання дефектності структури, про що свідчить зростання термо-е.р.с. В першому випадку електроопір має зменшуватися, а в другому — зростати. Очевидно, конкурування цих двох механізмів і визначає зміну електроопору для обох типів деформації. В тому випадку, коли дефектоутворення досягає насичення (насит у величині термо-е.р.с), руйнування нанодоменних областей продовжується, і, як наслідок, електроопір починає зменшуватися швидше (рис. 1). Скоріш за все, конкурування таких двох механізмів і обумовлює ступінчасту поведінку електроопору при волочинні. При малій дискретності пластичної деформації, що має місце у випадку деформації волочинням, спочатку має місце накопичення пружної енергії за рахунок утворення різного роду дефектів. В цьому випадку і спостерігається зростання питомого електроопору. При досягненні певного критичного рівня такими напруженнями деякі з нанодоменів руйнуються, що обумовлює релаксацію накопиченої енергії та зменшення електроопору. В подальшому такий процес повторюється знову.

Наступне температурне оброблення при температурах, за яких внесок від ентропії змішування $T\Delta S$ малий порівняно з ентальпійним внеском ΔH (саме це має місце при міряннях $R(T)$), приводить знову до утворення подібного роду нанодоменів, внаслідок чого і спостерігається зростання електроопору. Відповідно до кінетики цього процесу, таке утворення відбувається за рахунок зародження та росту. Тому цілком логічним є зростання енергії активації такого процесу: спочатку переважає процес зародження, що відбувається з

досить малою енергією активації, а потім відбувається, хоча і незначний, але ріст таких доменних областей. Слід сказати, що дифузійні процеси у ВЕСах є достатньо повільними, і вони характеризуються достатньо значними енергіями активації. Так, енергії активації дифузії Q елементів стопу CoCrFeMnNi, визначені у [23], складають для Ni 317,5 кДж/моль, Cr — 292,9 кДж/моль і Mn — 288,4 кДж/моль. Енергія активації E_{x2} , що була одержана нами, лише дещо нижче, ніж Q для Ni та Cr, і практично збігається з Q для Mn.

Відповідно до результатів рентгенівської дифракції, фазових змін при деформуванні ВЕСу не виявлено, що цілком логічно через малі розміри таких нанодоменів. Через це одержати інформацію про такі нанодоменні області за допомогою цієї методи достатньо складно, якщо взагалі можливо, на фоні порівняно високого дифузного розсіяння, притаманного багатокомпонентним системам. Однак результати магнетометричних досліджень, що можна знайти в [24], показують, що локалізовані магнетні домени, одержані з парамагнетних залежностей магнетної сприйнятливості ВЕСу CrMnFeCoNi, не можуть бути пояснені з точки зору наявності локалізованих магнетних моментів у складових, а можуть бути лише наслідком наявності або утворення (та руйнування) в даному стопі локалізованих областей із сильною обмінною взаємодією, що за природою достатньо подібна до суперпарамагнетних частинок. Це також на користь розглянутих деформаційних особливостей у даному стопі.

5. ВИСНОВКИ

Таким чином, показано можливість формування виробів із високоентропійного стопу CoCrFeMnNi не тільки шляхом деформації вальцюванням, але й шляхом деформації волочінням. Це значно розширює області використання такого стопу. По відношенню до обох типів деформацій поведінка електричних властивостей практично однакова і може бути розглянута з точки зору формування в таких стопах K -стану: особливого структурного стану, що має місце для деяких стопів на основі перехідних металів. Такий стан може розглядатися як наслідок утворення у деформованих ВЕСах особливих нанодоменних областей зі своїм певним типом впорядкування, що відрізняється від впорядкування у матриці ВЕСу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, *Progress in Materials Science*, **61**: 1 (2014).

2. M. S. Lucas, G. B. Wilks, L. Mauger, J. Munoz, O. N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S. L. Semiatin, M. B. Stone, D. L. Abernathy, and E. Karapetrova, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 251907 (2012).
3. M. Zakharenko, M. Babich, M. Semen'ko, and G. Yeremenko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **304**, No. 2: e525 (2006).
4. A. V. Nosenko, M. G. Babich, M. P. Semen'ko, and M. I. Zakharenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 9: 1020 (2010).
5. Y. J. Zhou, Y. Zhang, Y. L. Wang, and G. L. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 181904 (2007).
6. Y. F. Kao, T. D. Lee, S. K. Chen, and Y. S. Chang, *Corros. Sci.*, **52**: 1026 (2010).
7. K. Zhang and Z. Fu, *Intermetallics*, **28**: 34 (2012).
8. M. S. Lucas, L. Mauger, J. A. Munoz, Y. Xiao, A. O. Sheets, S. L. Semiatin, J. Horwath, and Z. Turgut, *J. of Appl. Phys.*, **109**: 307 (2011).
9. H. Ping Chou, Y. S. Chang, S. K. Chen, and J. W. Yeh, *Materials Science and Engineering*, **163**: 184 (2009).
10. Y.-F. Kao, S. K. Chen, T. J. Chen, P. C. Chu, J. W. Yeh, and S. J. Lin, *J. Alloys and Comp.*, **509**: 1607 (2011).
11. B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Volker, E.P. George, H. Clemens, R. Pipan, and A. Hohenwarter, *Acta Materialia*, **96**: 258 (2015).
12. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**: 1702 (1957).
13. F. Liu, F. Sommer, C. Bos, and E. J. Mittemeijer, *Int. Mat. Rev.*, **52**: 193 (2007).
14. F. Otto, N. L. Hanold, and E. P. George, *Intermetallics*, **54**: 39 (2014).
15. H. Thomas, *Z. Phys.*, **129**: 219 (1951).
16. G. Grube and H. Schlect, *Z. Elektrochem*, **44**: 413 (1938).
17. E. Ruedl, P. Delavignette, and S. Amelinckx, *phys. status solidi*, **28**: 305 (1968).
18. Yu. N. Gornostyrev and M. I. Katsnelson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 27249 (2015).
19. S. Lowitzer, D. Ködderitzsch, H. Ebert, P. R. Tulip, A. Marmodoro, and J. B. Staunton, *Europhysics Lett.*, **92**: 37009 (2010).
20. D. M. C. Nicholson and R. H. Brown, *Phys. Rev. Lett.*, **70**: 3311 (1993).
21. N. Stepanov, M. Tikhonovsky, N. Yurchenko, D. Zyabkin, M. Klimova, S. Zherebtsov, A. Efimov, and G. Salishchev, *Intermetallics*, **59**: 8 (2015).
22. G. A. Salishchev, M. A. Tikhonovsky, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, A. V. Kuznetsov, I. V. Kolodiy, A. S. Tortika, and O. N. Senkov, *J. Alloys Compd.*, **591**: 11 (2014).
23. K. Y. Tsai, M. H. Tsai, and J. W. Yeh, *Acta Mater*, **61**: 4887 (2013).
24. M. P. Semen'ko, Y. P. Mazur, and R. V. Ostapenko, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **8**, No. 3: 03029(8pp) (2016) (in Ukrainian).

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Department of Physics,
Volodymyrska Str., 64/13,
01601 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Dependence of specific resistance ρ (a), temperature coefficient of resistivity α (b), and strain-induced thermal e.m.f. ΔS_T (c) on deformation by wire-drawing (black circles) or by forge-rolling (light circles).

² Fig. 2. Dependence of microhardness H_V on deformation by forge rolling ϵ for unannealed

rolled-on samples (light circles) and annealed pre-forge-rolling samples at 950°C during 30 min (black circles).

³ Fig. 3. Typical S-type peculiarity of the $R(T)$ dependence for deformed samples (in insert, this dependence in more wide temperature range).

⁴ Fig. 4. Temperature dependences of normalized electrical resistance R/R_{700} (R_{700} —electrical resistance at $T = 700$ K) of rolled-on samples (a) (80%-strain) and drawn samples (б) (58%-strain). Dependences are obtained with various rates of heating: 1—34.4, 2—20.4, 3—13.6 and 4—8.2 K/min (graphs are shifted sequentially one after another on magnitude $\Delta(R/R_{700}) = 0.01$).

⁵ Fig. 5. The Kissinger graphs ($\ln(v/T_x^2) - 1/T_x$ -dependences) for rolled samples (a) (80%-strain) and drawn samples (б) (58%-strain) plotted for various levels of determination of the transformation temperatures (see Fig. 4, a): 1— T_s , 2— T_f , 3— T_{x1} , 4— T_{x2} and 5— T_x . Magnitudes of respective activation energies are presented in Fig.