

引用格式: 贾哲豪, 奚运涛, 陈珍, 等. 高温形状记忆合金的研究现状及应用前景[J]. 中国材料进展, 2025, 44(11): 1018-1026.
JIA Z H, XI Y T, CHEN Z, *et al.* Research Status and Application Prospects of High Temperature Shape Memory Alloys[J]. Materials China, 2025, 44(11): 1018-1026.

高温形状记忆合金的研究现状及应用前景

贾哲豪^{1,2}, 奚运涛¹, 陈 珍², 宋佳星², 田权伟², 王 梦², 田 谨²

(1. 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 高温形状记忆合金(HTSMAs)可简化机械部件的设计, 并提高其运行效率, 在汽车、航空航天、制造业和能源勘探领域有极大的应用潜力。在实际应用中, 除了高的相变温度外, 还要求 HTSMAs 具有较大的可回复应变、长期稳定性、抗塑性变形与抗蠕变的特性, 但随着温度的升高, 这些要求越来越难以满足。此外, 较差的可加工性与高昂的原材料成本, 使这一类合金的工业化面临较大的挑战。尽管如此, 通过成分控制、合金化、热机械处理以及开发新的制备工艺, HTSMAs 的研究取得了一定的进展。在目前研究的 HTSMAs 体系中, Ni-Ti 基、Cu 基以及 Ni-Mn-Ga 基 HTSMAs 最具潜力。对这 3 种 HTSMAs 的物理和高热力学性能、加工技术、应用和挑战等方面进行简要概述, 总结了通过不同成分设计、合金化、热处理及机械加工等方法改善后, HTSMAs 材料的微观结构及力学性能, 提及了机器学习在辅助形状记忆合金成分设计方面的发展前景, 对目前各领域 HTSMAs 材料面临的难题及未来的发展方向进行了归纳。

关键词: 高温形状记忆合金; 马氏体相变; 超弹性; 形状记忆效应

中图分类号: TG139⁺.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)11-1018-09

Research Status and Application Prospects of High Temperature Shape Memory Alloys

JIA Zhehao^{1,2}, XI Yuntao¹, CHEN Zhen², SONG Jiaying², TIAN Quanwei²,
WANG Meng², TIAN Jin²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. Xi'an Rare Metal Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: High-temperature shape memory alloys (HTSMAs) have considerable potential for applications in many fields, such as automotive, aerospace, manufacturing and energy exploration, as they simplify the design and improve the operational efficiency of mechanical components. In practice, in addition to high phase transition temperatures, HTSMAs are required to possess large recoverable strains, long-term stability and resistance to plastic deformation and creep. However, as temperatures rise, these requirements become increasingly difficult to meet. In addition, the poor processability and high raw material costs associated with this class of alloys present a significant challenge to their industrialization. Nevertheless, compositional control, alloying, thermal-mechanical treatment and the development of new preparation processes have led to some

progress in the study of HTSMAs. Among the HTSMA systems studied so far, Ni-Ti-based, Cu-based and Ni-Mn-Ga-based HTSMAs have the most potential. This paper provides a brief overview of the physical and high-temperature mechanical properties, processing technologies, applications and challenges of the three HTSMAs. It also summarizes the microstructures and mechanical properties of HTSMA materials prepared using different compositional designs, alloying and thermo-mechanical treatments. Furthermore, the development prospects of machine learning in assisting the design of shape memory alloy compositions are also included. It also provides an overview of the current challenges and future development directions of HTSMA materials in various fields.

收稿日期: 2024-06-20 修回日期: 2024-08-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(52201020); 陕西省秦创原引
用高层次创新创业人才项目(QCYRCXM-2022-257,
QCYRCXM-2022-274, QCYRCXM-2023-134); 陕西
高校青年创新团队建设项目(陕教函 2023-997-29)

第一作者: 贾哲豪, 男, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 奚运涛, 男, 1978 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: ytxi@xsyu.edu.cn

陈 珍, 女, 1991 年生, 高级工程师, 硕士生导师,

Email: cz0521shu@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202406023

Key words: high temperature shape memory alloys; martensitic phase transition; superelasticity; shape memory effect

1 前言

形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs)因具有形状记忆效应和超弹性,在传感器、驱动器以及制冷技术领域有很大的应用潜力。目前进入商业应用的 SMAs 主要有 Ni-Ti 和 Cu-Zn-Al 两类^[1-3],但这两类 SMAs 相变温度低,难以在 100 °C 以上的环境下服役。然而,许多场合如火灾或过热报警器及自动防护系统的记忆合金零部件等,通常需要在较高的温度下使用,而核反应堆工程的零部件更是要求工作温度达到 600 °C^[4,5]。因此,为

了满足驱动器和传感器在高温应用的条件,在过去的 10 年时间里人们致力于研究高性能与更高相变温度的 SMAs,并取得了一些很好的成果^[6-8]。

人们通常将马氏体相变起始温度 M_s 高于 100 °C 的 SMAs 称为高温形状记忆合金(high-temperature shape memory alloys, HTSMAs)。迄今为止,学者们已经开发出了多种 HTSMAs,不同 HTSMAs 体系和特性如表 1 所示。在这些 HTSMAs 体系中,Ti-Ni 基、Cu 基以及 Ni-Mn-Ga 基 HTSMAs 被认为是最具潜力的 3 种 HTSMAs。

表 1 高温形状记忆合金体系汇总^[6]

Table 1 Summary of high-temperature shape memory alloy system^[6]

HTSMAs system	Characteristics
Ti-Ni-base	Ti-Ni-Pd and Ti-Ni-Pt have large shape memory strains (5%) and high raw material costs. Ti-Ni-Hf has a large phase transition hysteresis and poor machinability
Co-Al-base	Simple to prepare, but with a large phase transition hysteresis and a non-thermally elastic martensitic transformation
Co-Ni-base	Good shape memory effect and superelasticity, but low tensile strain and poor machinability
Ti-Ta-base	Easy to process, corrosion resistant, but poor thermal stability
Cu-base	Simple to prepare, low cost, large shape memory effect, but poor thermal stability and poor processability
Zr-base	Good plasticity, better cyclic stability, but large temperature hysteresis, complex process, and poor shape memory effect
Ni-Al-base	Small temperature hysteresis, low cost, but poor plasticity, and is prone to phase decomposition at high temperatures
Ni-Mn-base	The shape memory effect is better, but the tensile properties are poor. Among those, Ni-Mn-Ga has a low cost of raw materials, a high and easily adjustable phase transition temperature, and a large recoverable strain, which has great potential for application

2 Ti-Ni 基高温形状记忆合金

Ti-Ni 二元 SMAs 因具有良好的形状记忆效应和超弹性以及良好的耐腐蚀性和生物相容性,在机械、航空以及医学等领域用途广泛。但此类 SMAs 的工作温度通常低于 100 °C,这使其高温应用受到了限制。为了提升其工作温度,研究者们通过添加 Pd, Pt 和 Au 等贵金属与 Hf 和 Zr 等难熔金属来提高其相变温度,并开发出了一系列具有高相变温度的 Ti-Ni 基 HTSMAs。其中,最具潜力的主要有 Ti-Ni-Pd/Pt/Au 和 Ni-Ti-Hf/Zr 两类 HTSMAs^[9,10]。

2.1 Ti-Ni-Pd/Pt/Au

利用 Pd, Pt 或 Au 替代部分 Ni 得到的 Ti-Ni-Pd/Pt/Au HTSMAs 合金有较高的相变温度^[11-13]。当 Pd 或 Pt 含量超过 15% (原子数分数,下同)后,马氏体结构由 B19' 转变为更为稳定的 B19 结构,且合金基体中的奥氏体相与 B19 结构的马氏体相能量差随 Pd 或 Pt 含量的升高而升高,最终使得相变温度随着 Pd 或 Pt 含量的增加而升

高^[6,11,13,14]。但超过 25% 时,合金在高温下易出现塑性变形导致残余应变,使形状记忆效应恶化、尺寸稳定性降低^[15-17],严重影响合金的实际应用。

为了在提高合金相变温度的同时不牺牲其综合力学性能,人们尝试在 Ti-Ni-Pd 的基础上添加稀土元素或其他金属作为第四组元进行合金化^[18-20]。Tian 等^[21]在 Ti-Ni-Pd 中添加 Ce 显著延缓了样品在退火时的再结晶过程,使其屈服强度及弹性模量得到提高。Suzuki 等^[22]在 Ti-Ni-Pd 中掺杂 0.2% 的 B 元素,并经过合适的热处理形成了 TiB₂ 相,进而提高了合金在高温下的延展性和极限抗拉强度。Atli 等^[15]对掺杂 Sc 的 Ti-Ni-Pd 合金进行固溶强化以及等通道角挤压和退火后,显著降低了合金的不可回复应变值,提高了合金的热循环稳定性。Khan 等^[16,18-20]在 Ti-Ni-Pd 中添加 Cu 元素,促进了 Ti₂Pd 析出相的形成,显著改善了合金在高温下的形状记忆效应与尺寸稳定性。

研究者们发现,当 Ti-Ni 合金中 Pt 含量在 10%~50%

范围内时,合金的 M_s 随 Pt 含量的增加而升高,最高可提升至 1000 °C 左右,此外, Pt 的添加使得合金中出现 $Ti_2(Ni+Pt)_3$ 析出相,进而细化了晶粒并提高了合金强度^[11, 23]。Armstrong 等^[24]向 Ti-Ni 合金中添加 20% 的 Pt 后,合金的 M_s 达到了 266 °C,高温输出功达到了 8.7 J/cm³,在 257 MPa 的应力下升温-降温过程中未发现明显的塑性变形。Casalena 等^[13, 25]向 Ti-Ni 合金中添加 40% 的 Au 后,发现合金在高于 400 °C 下具有较高的输出功(4.75 J/cm³)。Kayani 等^[26]向 TiNiAu 中添加 10% 的 Cu 并通过冷轧和退火处理后形成 TiAuCu 型沉淀物,有效抑制了高温下的再结晶过程,提升了合金的循环稳定性。

尽管 Ti-Ni-Pd/Pt/Au 体系的 HTSMAs 具有较为优异的高温性能,例如相变温度较高、尺寸稳定性较好、抗氧化性较好及高温输出功适中,但昂贵的原材料成本以及相对较小的可回复应变(通常小于 5%)使其应用范围受到较大的限制。

2.2 Ni-Ti-Hf/Zr

为了降低原材料成本,研究者们尝试在 Ni-Ti 合金中添加价格相对低廉的 Hf 或 Zr 元素,并发现合金基体的价电子浓度随 Hf 或 Zr 的掺杂而降低,进而使其相变温度升高^[27-29]。研究者们进一步研究了 Ni-Ti-Hf/Zr 合金的相变温度、形状记忆效应、热循环稳定性与可加工性^[30-35]。Wang 等^[30]和 Hsieh 等^[27]发现 Hf 和 Zr 的单独添加虽提升了合金的相变温度,但其室温脆性大、可加工性差,高温时因马氏体稳定化而导致形状记忆效应衰减、循环稳定性降低。为了改善 Hf/Zr 元素添加带来的性能恶化,研究者们尝试了多种方法,一种行之有效的方法是通过时效处理调控微观组织,促进纳米相析出,进而提高合金力学性能^[31, 36-38]。

Alper 等^[31]在 $Ni_{50.3}Ti_{34.7}Hf_{15}$ 经 450 °C 时效 10 h 后的样品中发现了弥散分布的 4 nm 左右的球状沉淀物,与未时效相比,合金循环稳定性提高。Patriarca 等^[36]对 $Ni_{50.6}Ti_{24.4}Hf_{25.0}$ 合金进行 500 °C、4 h 时效后,与仅固溶的样品相比,合金应变增大,相变温度升高,超弹温域向高温方向移动,如图 1 所示。Meng 等^[39]对 $Ni_{50.6}Ti_{29.4}Hf_{20}$ 合金进行 550 °C、2 h 时效处理后,发现合金基体中产生了 $(Ti, Hf)_3Ni_4$ 析出相,使得相变温度升高,改善了合金的形状记忆性能。

Ni-Ti-Zr 合金的高温稳定性虽不如 Ni-Ti-Hf 合金,但经时效处理后,样品中所产生的与基体共格的纳米析出相可明显改善其力学性能(图 2^[40, 41])。此外,在相同的化学计量比之下, Ni-Ti-Zr 合金质量比 Ni-Ti-Hf 合金至少低 20%,在轻量化方面比 Ni-Ti-Hf 合金更有优势。

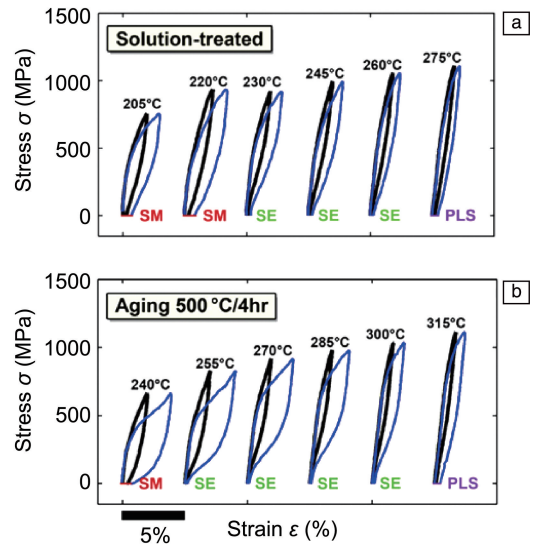


图 1 不同热处理方式的 $Ni_{50.6}Ti_{24.4}Hf_{25.0}$ 样品压缩应力-应变曲线^[36]: (a) 固溶处理, (b) 500 °C 时效 4 h

Fig. 1 Compressive stress-strain curves of $Ni_{50.6}Ti_{24.4}Hf_{25.0}$ samples after different heat treatments^[36]: (a) solution treatment, (b) aging at 500 °C for 4 h

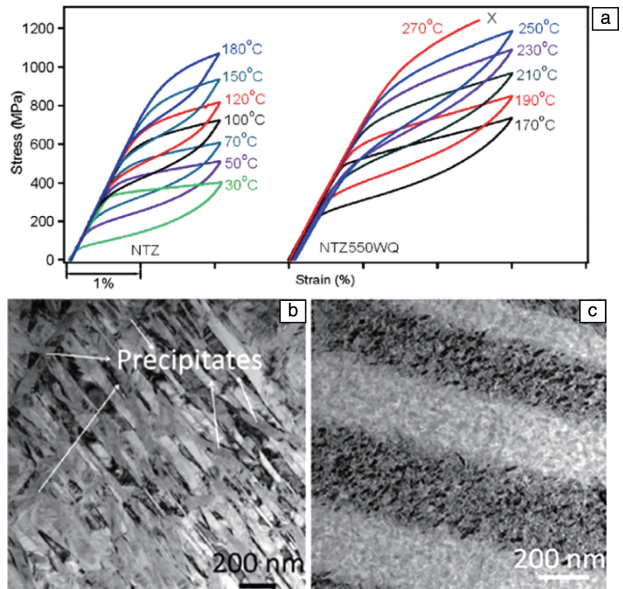


图 2 $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr_{20}$ 的 TEM 照片及其不同状态的应力-应变曲线^[40, 41]: (a) 原始态与 550 °C 时效 3 h 水淬(NTZ550WQ)样品的应力-应变曲线, (b) 原始态明场像, (c) NTZ550WQ 明场像

Fig. 2 TEM images of $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr_{20}$ and its stress-strain curves in different states^[40, 41]: (a) stress-strain curves of pristine state and water-quenched specimen (NTZ550WQ) aged at 550 °C for 3 h, (b) bright-field TEM image of primitive state, (c) bright-field TEM image of NTZ550WQ

研究者们还发现,变形加工+后续热处理也可提高 Ni-Ti-Hf/Zr 合金的力学性能^[42, 43]。Babacan 等^[42]和

Kockar 等^[32]发现冷轧或等径角挤压处理结合后续热处理,均可增加位错密度,增加相变过程中产生缺陷的阻力,进而改善 Ni-Ti-Hf 合金的尺寸稳定性和热循环稳定性,如图 3 所示^[42]。还有研究者尝试通过添加第四组元元素进行合金化,在 Ni-Ti-Hf 合金中添加 Nb 元素形成了富 Nb 相,虽可提升其韧性,但形状记忆效应严重削弱^[44]。添加 Ta 元素虽然可以抑制脆性 (Ti, Hf)₂Ni 相的生成,改善 Ni-Ti-Hf 合金的热加工性能和形状记忆效应,但随着 Ta 的添加,其相变温度下降^[45]。Demblon 等^[46]发现 Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ 通过部分热循环(加热和冷却的温度在马氏体转变完成温度 M_f 和奥氏体转变完成温度 A_f 之间)可以减少短裂纹的形核数量,在输出功略微减少的情况下实现疲劳寿命数量级的提升。

Ti-Ni 基 HTSMAs 可以通过添加第三组元 Pd/Pt/Au/

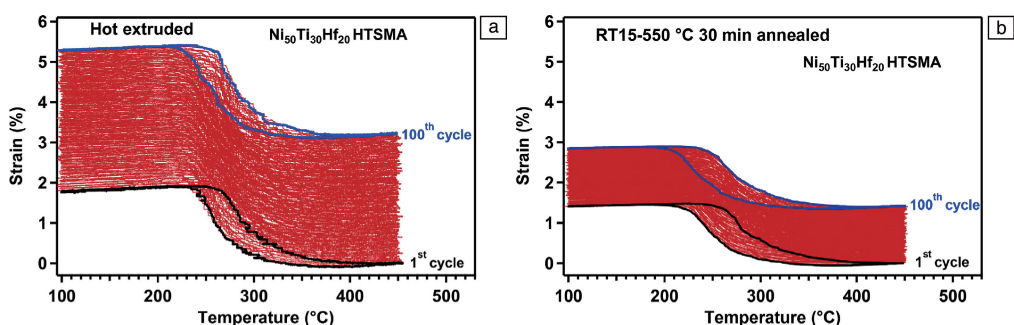


图 3 不同处理状态的 Ni₅₀Ti₃₀Hf₂₀ 试样在 200 MPa 下 100 次热循环的应变-温度曲线^[42]: (a) 热挤压后, (b) 冷轧 15% 后进行 550 °C 退火 30 min

Fig. 3 Strain-temperature curves of Ni₅₀Ti₃₀Hf₂₀ specimens in different treatment states for 100 thermal cycles at 200 MPa^[42]: (a) after hot extrusion, (b) cold rolled 15% followed by annealing at 550 °C for 30 min

3.1 Cu-Al-Ni

Cu-Al-Ni 单晶的形状记忆效应和超弹性均十分优异,但其多晶因晶粒尺寸粗大导致其弹性各向异性大,极易发生穿晶断裂,表现出极低的塑性和超弹性^[49-51]。针对这一问题,研究者们通常采用添加其他合金元素或者进行热处理的方法来细化晶粒改善脆性^[52-54]。Ainul 等^[55]发现在 Cu-Al-Ni 中添加 Co 元素并适当热处理后, γ_2 相增多,合金的性能得到一定的提高。Saud 等^[47, 56]发现在 Cu-Al-Ni 中添加 0.7% (质量分数) 的 Ti 后, 出现新析出相, 晶粒尺寸减小, 可回复应变提高。他们还发现在 Cu-Al-Ni 合金中添加 Ag 纳米颗粒后, 除了提高其形状记忆效应外, 还使其断裂应力和应变分别提高到 420 MPa 和 2.35%。

Dalvand 等^[57]发现在 Cu-Al-Ni 合金中添加 La 和 Ce 两种稀土元素后晶粒尺寸从 211 下降到 156 μm , 基体中析出含稀土第二相, 合金的拉伸强度和延伸率从 550 MPa 和 4.5% 提升至 660 MPa 和 5.0%, 可回复应变从 1.2% 提升

Hf/Zr 实现对相变温度的调控, 但第三组元含量过高通常会伴随着形状记忆效应和可加工性的降低。对于性能较优异的 Ti-Ni-Pd/Pt 而言, 昂贵的原料成本限制了其应用范围。随着实际需求的不断增加和研究者们对基础研究的不断深入, 有望开发出性能更优异、成本更低与制备方法更简单的高性能 HTSMAs。

3 Cu 基高温形状记忆合金

Cu 基 SMAs 因具有生产成本较低与可加工性较好的优点, 成为广泛研究的一类 SMAs。Cu 基 SMAs 主要有两大体系: Cu-Al 基和 Cu-Zn 基, 其中 Cu-Al 基 SMAs 具有更高的相变温度和更好的微观结构稳定性, 因此在 HTSMAs 领域受到更广泛的关注^[47, 48]。在 Cu-Al 基 SMAs 中, 相变温度较高的主要有 Cu-Al-Ni 和 Cu-Al-Nb 两类^[46, 47]。

至 1.8%。Zhang 等^[58, 59]在 Cu-Al-Ni 合金中掺杂 V 或 Nd 后, 合金晶粒得到明显细化, 提高了其力学性能和形状记忆效应。Yuan 等^[49]通过定向凝固法将 Cu-Al-Ni 合金制备成竹节晶粒结构的多孔材料, 提高了合金的应变回复率。

3.2 Cu-Al-Nb

在对 Cu 基 HTSMAs 的不断探索中, 人们发现通过向 Cu-Al 二元合金中添加 Nb 所形成的 Cu-Al-Nb 三元合金, 因 Nb 基金属间相的析出而具有较好的延展性、形状记忆效应和较高的相变温度。也因此, Cu-Al-Nb 被认为是 Cu 基 SMAs 中另一种具有高温应用潜力的 HTSMAs^[60-63]。

Lelatko 等^[60-63]研究发现 Cu-Al-Nb 合金的 M_s 可达 300 °C, 基体中析出的 Nb(Cu, Al)₂ 和 Nb(Cu, Al) 相提高了合金延展性, 该团队在进一步研究中发现 Co, Cr 或 Ni 的添加可以影响 Cu-Al-Nb 析出相的成分, 进而降低合金的 M_s , 影响合金的力学性能。在后续研究中, Nawaz^[64]发现在 Cu-Al-Nb 中添加 Ni 后, 合金中的单斜

18R 型热弹性马氏体增加, 进而提高了合金的屈服强度和极限抗拉强度, 改善了形状记忆效应。Liu 等^[65]和 Gao 等^[66]研究发现, $\text{Cu}_{72}\text{Al}_{26.5}\text{Nb}_{1.5}$ 合金的回复率随时效时间的增加先降低而后趋于稳定。Simões 等^[67]发现 $\text{Cu}_{87-x}\text{Al}_{13}\text{Nb}_x$ 合金的硬度随 Nb 含量增加最初在 275HV (0.5%Nb, 质量分数) 到 225HV (1.0%Nb) 之间下降, 随后持续增加至 380HV (3.0%Nb), 同时, 其马氏体相变经热循环消失后可通过热处理恢复。

Cu-Al 基 HTSMAs 因具有成本低和相变温度高的优点, 受到较为广泛的关注。通过添加第三组元元素 (Ni/Nb) 可以调控其相变温度并改善形状记忆效应, 其中 Cu-Al-Ni 合金的多晶脆性大、Cu-Al-Nb 合金的热循环稳定性差, 这两个问题限制了 Cu-Al 基 HTSMAs 的进一步应用。因此, 亟待开发出多晶性能优异与热循环稳定性优异的 Cu-Al 基 HTSMAs。

4 Ni-Mn-Ga 基高温形状记忆合金

Ni-Mn-Ga 属于 Heusler 型合金, 具有相变温度易调控、原材料成本较低的特点, 其单晶在高温下具有较大的超弹性和形状记忆效应以及良好的热稳定性, 这类合金在高温领域具有巨大的应用潜力, 在近几年受到广泛关注^[68-72]。然而 Ni-Mn-Ga 合金单晶的制备工艺复杂、成本高、难以工业化生产, 而 Ni-Mn-Ga 多晶虽制备工艺简单、成本低, 但其多晶脆性大, 严重制约其实际应用。为了推动其实用化, 研究者们开展了许多研究, 包括合金化、细化晶粒以及开发新的制备工艺^[74-77]。

Yang 等^[73, 74]和 Ma 等^[75]研究发现, 添加 Cu, Co 或 Fe 进行合金化可以促进 γ 相的析出, 提高延伸率, 但 γ 相会导致马氏体稳定性降低, 进而削弱合金的形状记忆效应以及热稳定性。张明等^[76]向 Ni-Mn-Ga 中掺杂 V 使得合金基体的塑性和形状记忆效应得到改善。Li 等^[77]发现在 Ni-Mn-Ga 中添加 Ag 元素可改善合金的热循环稳定性。研究者们发现在 Ni-Mn-Ga 中添加适量难熔元素 Ta 或稀土元素 Y, Tb 和 Dy 元素均可细化组织, 提高合金的强度和塑性^[78-81], 如图 4^[79]和图 5^[80]所示。

研究者们还发现将合金制备成“竹节状”结构的微丝后, 微丝中的“竹节状”结构能够有效抑制晶间断裂, 从而改善合金的力学性能^[82, 83]。具有“竹节状”结构的微丝的微观组织形貌与示意图如图 6 所示^[82, 84, 85]。

Ding 等^[84]使用 Taylor-Ulitovsky 法制备的直径 110 μm $\text{Ni}_{52.87}\text{Mn}_{23.82}\text{Ga}_{23.32}$ 微丝具有可回复应变高达 14% 的超弹性。Xuan 等^[86]研究发现, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_4\text{Cu}_1$ 微丝可回复应变随其直径的减小而增加, 直径 50 μm 的微丝具有最大的可回复应变 (16.1%) 和良好的循环稳定性, 如

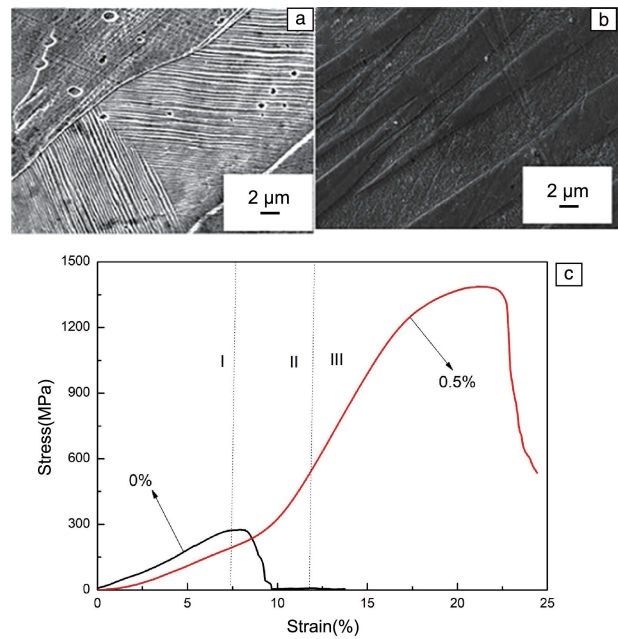


图 4 不同成分合金显微组织以及室温下的压缩应力-应变曲线^[79]: (a) $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$, (b) $\text{Ni}_{53.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}\text{Ta}_{0.5}$, (c) 压缩应力-应变曲线

Fig. 4 Microstructure of alloys with different compositions and compressive stress-strain curves at room temperature^[79]: (a) $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$, (b) $\text{Ni}_{53.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}\text{Ta}_{0.5}$, (c) compressive stress-strain curves

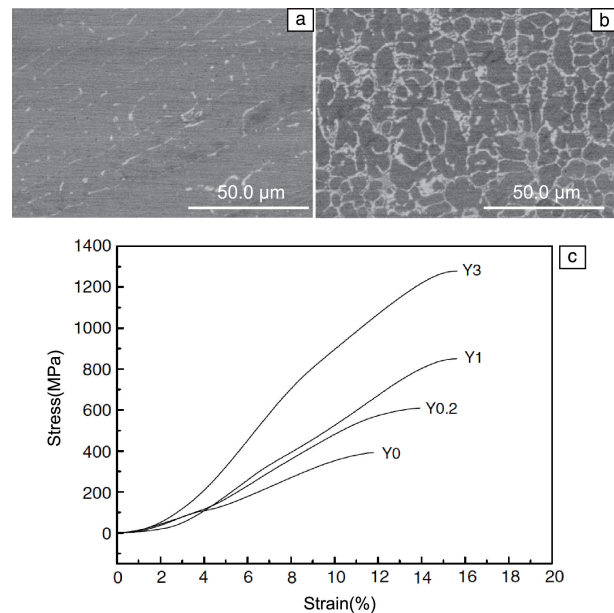


图 5 不同成分合金的 SEM 照片和压缩应力-应变曲线^[80]: (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21.8}\text{Y}_{0.2}$, (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{19}\text{Y}_3$, (c) 压缩应力-应变曲线

Fig. 5 SEM images and compressive stress-strain curves of alloys with varying compositions^[80]: (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21.8}\text{Y}_{0.2}$, (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{19}\text{Y}_3$, (c) compressive stress-strain curves

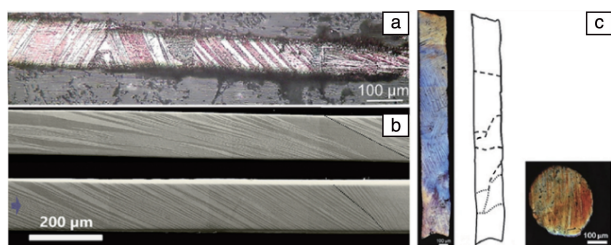


图 6 不同合金体系微丝的微观组织形貌及晶粒示意图^[82, 84, 85]: (a) Cu-Al-Ni 合金微丝, (b) Ni-Mn-Ga-Co-Cu 合金微丝, (c) Ni-Mn-Ga 微丝的晶粒示意图与横截面形貌

Fig. 6 Microstructures and schematic diagrams of grain morphology of microwire in various alloy systems^[82, 84, 85]: (a) microwire of Cu-Al-Ni alloy, (b) microwire of Ni-Mn-Ga-Co-Cu alloy, (c) schematic diagram and cross-sectional morphology of grains in Ni-Mn-Ga microwire

图 7 所示。Zhang 等^[87]使用 Taylor-Ulitovsky 法制备的 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{21}\text{Co}_1\text{Cu}_1$ 微丝在 250 °C 时具有较大的可回复应变, 但其循环稳定性还有待提高, 在 250 °C 下加载-卸载 100 次的应力-应变曲线如图 8 所示。Chen 等^[88]研究发

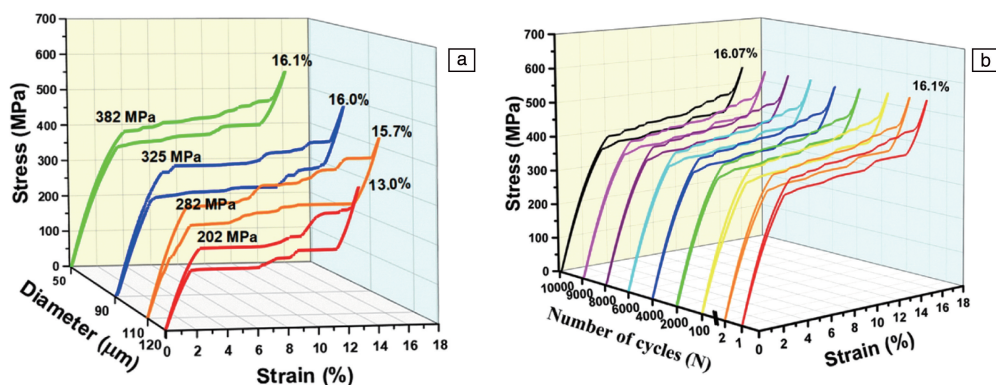


图 7 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_4\text{Cu}_1$ 的应力-应变曲线^[86]: (a) 不同直径的微丝, (b) 直径 50 μm 微丝拉伸不同次数

Fig. 7 Stress-strain curves of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_4\text{Cu}_1$ ^[86]: (a) microwires with varying diameters, (b) microwires with a diameter of 50 μm subjected to different numbers of tensile cycles

Tian 等^[93]研究发现, 通过机器学习中的 XGBRegressor 模型可以快速准确地预测 Ni-Mn-Sn 基 SMAs 的马氏体相变温度, 且其预测的温度误差在 10 K 左右。Catal 等^[94]研究发现, 利用现有 Ni-Ti-Hf 合金相关文献中的数据对机器学习模型进行训练可以设计出高 A_f (676 K) 的 HTSMAs, 且经过实验验证后符合预测结果。Wu 等^[95]研究发现, 基于以径向基函数作为核函数的支持向量回归方法所构建的模型对 Cu 基 SMAs 的相变温度预测具有较好的精度, 且实验结果与预测结果基本一致, 进而证明了机器学习是设计 SMAs 的有效工具。He 等^[96]研究发现, 基于关键特征组合所建立的基于支持向量回归算法的机器学习模型, 可以实现高熵形状记忆合金马氏体相变峰值温度的预测, 且实验验证了其预测结果的相对误

现, 使用 Taylor-Ulitovsky 法制备的 Ni-Mn-Fe-Ga 微丝在 270~480 °C 温度范围内具有优异的超弹性, 可回复应变高达 15%, 且单程和双程形状记忆效应也较为优异, 如图 9 所示。

综上所述, Ni-Mn-Ga 基 HTSMAs 作为一种典型的 Hesuler 型合金因具有较好的综合性能而受到广泛关注, 但 Ni-Mn-Ga 多晶合金的脆性一直是目前所面临的主要问题, 通常的解决方法是通过引入第四组元合金化、细化晶粒以及制备“竹节状”结构微丝。制备“竹节状”结构微丝是改善 Ni-Mn-Ga 多晶脆性的一个有效且低成本的方法, 提高了其力学性能和功能特性, 极大地拓展了 Ni-Mn-Ga 基合金的应用领域, 尤其是在微传感与微驱动等应用领域。

对于 HTSMAs 来说, 除了文中提到的诸如合金化、热处理以及改进制备工艺等方法外, 合理的成分设计对合金的性能也十分重要。而近几年随着机器学习的迅速发展以及材料领域中可使用的数据集日渐庞大, 越来越多研究者开始尝试将机器学习与材料知识相结合, 以减少合金成分设计的时间, 并已经取得了一定进展^[89-92]。

差小于 3%。Hatim 等^[97]通过使用不同的机器学习算法预测了 Ni-Ti-Hf-Pd 的 A_f , 并在后续的验证中发现, 随机森林和梯度提升树的准确性较高, 在这类数据拟合方面更为适用。而 Zhao 等^[98]则是发现通过机器学习与晶格动力学相结合的策略可以预测合金元素 (Al, Co, Fe, Ni, Cu, Mn 和 B) 对 Cu-Al-Mn SMAs 相变熵变 (ΔS) 的影响, 进而加速合金成分的设计与性能优化进程。

综上所述, 机器学习在 SMAs 相变行为的预测及加速合金设计方面具有巨大的应用潜力。近几年机器学习的迅速崛起, 为许多材料研究者提供了新的研究思路^[99]。而目前机器学习因其性能极其依赖数据集的数量和质量以及其部分黑盒模型所具有的不可解释性, 阻碍了其更深层次的应用。随着人们对于合金性能的进一步

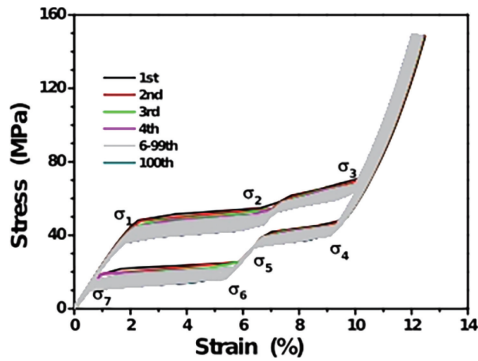


图 8 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{21}\text{Co}_1\text{Cu}_1$ 微丝在 250 °C 下加载-卸载 100 次的拉伸应力-应变曲线^[87]

Fig. 8 Tensile stress-strain curves of $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{21}\text{Co}_1\text{Cu}_1$ microwires loaded-unloaded 100 times at 250 °C^[87]

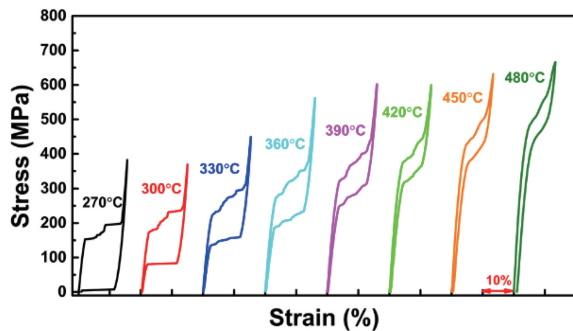


图 9 Ni-Mn-Fe-Ga 微丝在不同温度下的拉伸应力-应变曲线^[88]

Fig. 9 Tensile stress-strain curves of Ni-Mn-Fe-Ga microfilaments at different temperatures^[88]

需求和机器学习技术的进一步发展,相信机器学习在辅助 HTSMAs 的成分调控及性能改善中会有更广泛的应用。

5 结 语

高温形状记忆合金 (high-temperature shape memory alloys, HTSMAs) 在航空航天、火灾报警、核工业、汽车等领域有着重要的作用,但是目前除了本文主要讨论的多晶脆性问题外, HTSMAs 还需要考虑高温下可能发生的蠕变、氧化和高温稳定性等问题,因此,加快开发新型合金体系与制备工艺、筛选合适的掺杂元素和热处理工艺迫在眉睫。未来随着研究者们对本领域的进一步研究和不断探索以及跨学科之间的深入合作, HTSMAs 能够实现更广泛的应用以及更高的商业价值。

参考文献 References

[1] KAYALI N, ZENGİN R, ADIGUZEL O. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2000, 31(2): 349-354.
 [2] HWANG C M, WAYMAN C M. Scripta Metallurgica[J], 1983, 17(3): 381-384.

[3] COOK J M, BROWN L M. Scripta Metallurgica[J], 1978, 12(10): 949-952.
 [4] 韩永典, 刘敏倩, 张颜坤, 等. 焊管[J], 2025, 48(8): 33-42.
 HAN Y D, LIU M Q, ZHANG Y K, *et al.* Welded Pipe and Tube [J], 2025, 48(8): 33-42.
 [5] 郭明星, 汪明朴, 李周, 等. 金属功能材料[J], 2004, 11(3): 5-8.
 GUO M X, WANG M P, LI Z, *et al.* Metallic Functional Material [J], 2004, 11(3): 5-8.
 [6] MA J, KARAMAN I, NOEBE R D. International Materials Reviews [J], 2013, 55(5): 257-315.
 [7] 赵燕春, 冯远飞, 冯力, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2024, 53(3): 848-855.
 ZHAO Y C, FENG Y F, FENG L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2024, 53(3): 848-855.
 [8] 高晓轲, 安旭龙, 孙文文. 中国材料进展[J], 2024, 43(2): 124-135.
 GAO X K, AN X L, SUN W W. Materials China[J], 2024, 43(2): 124-135.
 [9] KOCKAR B, ATLI K C, MA J, *et al.* Acta Materialia[J], 2010, 58(19): 6411-6420.
 [10] MENG X L, ZHENG Y F, WANG Z, *et al.* Materials Letters[J], 1999, 45(2): 63-142.
 [11] ARMSTRONG W D, RIOS O, NOEBE R, *et al.* Smart Structures and Materials[J], 2005, 5761: 376.
 [12] BIGELOW G S, PADULA S A, GARG A, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2010, 41(12): 3065-3079.
 [13] CASALENA L, COUGHLIN D R, YANG F, *et al.* Microscopy and Microanalysis[J], 2015, 21(S3): 607-608.
 [14] 马蕾, 王旭, 尚家香. 物理学报[J], 2014, 63(23): 136-141.
 MA L, WANG X, SHANG J X. Acta Physica Sinica[J], 2014, 63(23): 136-141.
 [15] ATLI K C, KARAMAN I, NOEBE R D, *et al.* Acta Materialia[J], 2011, 59(12): 4747-4760.
 [16] KHAN I M, KIM H Y, NAM T H, *et al.* Acta Materialia[J], 2012, 60(16): 5900-5913.
 [17] ATLI K C, KARAMAN I, NOEBE R D, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 64(4): 315-318.
 [18] KHAN I M, KIM H Y, NAMIGATA Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(13): 4797-4810.
 [19] KHAN I M, KIM H Y, NAM T H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 577: S383-S387.
 [20] KHAN I M, KIM H Y, KHALID F A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 599: 212-218.
 [21] TIAN Q C, WU J S, CHENG Y F. Journal of Materials Science & Technology[J], 2003, 19(2): 4.
 [22] SUZUKI Y, XU Y, MORITO S, *et al.* Materials Letters[J], 1998, 36(1-4): 85-94.
 [23] LINDQUIST P G, WAYMAN C M. Engineering Aspects of Shape

- Memory Alloys[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1990: 58–68.
- [24] ARMSTRONG W D, NOEBE R, GAYDOSH D, *et al.* Smart Structures and Materials[J], 2005, 5761: 364.
- [25] CASALENA L, SOSA J M, COUGHLIN D R, *et al.* Microscopy and Microanalysis[J], 2016, 22(S3): 1954–1955.
- [26] KAYANI S H, IMRAN K M, KHALID F A, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2015, 2(1): 29–36.
- [27] HSIEH S F, WU S K. Materials Characterization[J], 1998, 41(4): 151–162.
- [28] MEISNER L, SIVOKHA V. Journal de Physique IV[J], 2014, 5(C8): C8-765–C8-769.
- [29] POTAPOV P L, SHELYAKOV A V, GULYAEV A A, *et al.* Materials Letters[J], 1997, 32(4): 247–250.
- [30] WANG Y Q, ZHENG Y F, CAI W, *et al.* Scripta Materialia[J], 1999, 40(12): 1327–1331.
- [31] ALPER E, FABIAN B, IBRAHIM K, *et al.* Functional Materials Letters[J], 2012, 5(4): 1250038.
- [32] KOCKAR B, KARAMAN I, KIM J I, *et al.* Scripta Materialia[J], 2006, 54(12): 2203–2208.
- [33] ANGST D R, THOMA P E, KAO M Y. Journal de Physique IV[J], 2014, 5(C8): C8-747–C8-752.
- [34] KARACA H E, ACAR E, DED G S, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 627: 82–94.
- [35] 孟祥龙, 蔡伟, 赵连城. 稀有金属材料与工程[J], 2005, 34(3): 355–358.
- MENG X L, CAI W, ZHAO L C. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2005, 34(3): 355–358.
- [36] PATRIARCA L, SEHITOGLU H. Scripta Materialia[J], 2015, 101: 12–15.
- [37] BENAFAN O, NOEBE R D, PADULA S A, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2012, 43(12): 4539–4552.
- [38] MEENU P, DEBASIS S. Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 615: 469–474.
- [39] MENG X L, CAI W, FU Y D, *et al.* Intermetallics[J], 2008, 16(5): 698–705.
- [40] EVIRGEN A, KARAMAN I, NOEBE R D, *et al.* Scripta Materialia[J], 2013, 69(5): 354–357.
- [41] EVIRGEN A, KARAMAN I, SANTAMARTA R, *et al.* Scripta Materialia[J], 2014, 81: 12–15.
- [42] BABACAN N, BILAL M, HAYRETTIN C, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 157: 228–244.
- [43] SANTAMARTA R, ARRÓYAVE R, PONS J, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(16): 6191–6206.
- [44] HEE Y K, TAKAFUMI J, TAE-HYUN N, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 65(9): 846–849.
- [45] PRASAD R V S, PARK C H, KIM S W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 697: 55–61.
- [46] DEMBLON A, MABE J H, KARAMAN I. Materials Science and Engineering: A[J], 2023, 887: 145717.
- [47] SAUD S N, HAMZAH E, ABUBAKAR T, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2014, 23(10): 3620–3629.
- [48] RECARTE V, PÉREZ-LANDEZÁBAL J I, RODRÍGUEZ P P, *et al.* Acta Materialia[J], 2004, 52(13): 3941–3948.
- [49] YUAN B, ZHENG P Q, GAO Y, *et al.* Materials & Design[J], 2015, 80: 28–35.
- [50] MORRIS M A. Acta Metallurgica et Materialia[J], 1992, 40(7): 1573–1586.
- [51] SVIRID A E, PUSHIN V G, KURANOVA N N, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2017, 4(3): 4758–4762.
- [52] MILHORATO F R, MAZZER E M. Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 753: 232–237.
- [53] KAINUMA R, TAKAHASHI S, ISHIDA K. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 1996, 27(6): 2187–2195.
- [54] AKSU C C, KARAGOZ Z. International Journal of Thermophysics[J], 2013, 34(7): 1325–1335.
- [55] AINUL H M, SAUD S N, HAMZAH E. Metallography, Microstructure and Analysis[J], 2017, 7(1): 57–64.
- [56] SAUD S N, HAMZAH E, ABUBAKAR T, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2014, 118(1): 111–122.
- [57] DALVAND P, RAYGAN S, LÓPEZ G A, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 754: 370–381.
- [58] ZHANG X, LIU Q S. Intermetallics[J], 2018, 92: 108–112.
- [59] ZHANG X, CUI T Y, LIU Q S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 858: 157685.
- [60] LELATKO J, MORAWIEC N, KOVAL Y N, *et al.* Metal Science and Heat Treatment[J], 1999, 41(8): 351–353.
- [61] LELATKO J, MORAWIEC H. Le Journal de Physique IV[J], 2001, 11(PR8): Pr8-487–Pr8-492.
- [62] LELATKO J, MORAWIEC H. Materials Chemistry and Physics[J], 2003, 81(2/3): 472–475.
- [63] LELATKO J, MORAWIEC H. Materials Science and Engineering: A[J], 2008, 481–482: 684–687.
- [64] NAWAZ Q. Technical Journal, University of Engineering and Technology (UET) Taxila, Pakistan[J], 2017, 22: 67–72.
- [65] LIU C, MU H W. Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 508(2): 329–332.
- [66] GAO Z Y, WU Y, TONG Y X, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2006, 41(18): 6165–6167.
- [67] SIMÕES J B, PEREIRA E M A, SANTIAGO J J M, *et al.* Materials Research[J], 2019, 22(S1): e20180849.
- [68] RIGHI L, ALBERTINI F, VILLA E, *et al.* Acta Materialia[J], 2008, 56(16): 4529–4535.
- [69] GE Y, JIANG H, SOZINOV A, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2006, 438–440: 961–964.
- [70] CHERNENKO V A, CESARI E, KOKORIN V V, *et al.* Scripta Metallurgica et Materialia[J], 1995, 33(8): 1239–1244.
- [71] PONS J, CHERNENKO V A, SANTAMARTA R, *et al.* Acta Materialia[J], 2000, 48(12): 3027–3038.

- [72] LIU Z H, ZHANG M, WANG W Q, *et al.* Journal of Applied Physics [J], 2002, 92(9): 5006–5010.
- [73] YANG S Y, LIU Y, WANG C P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 560: 84–91.
- [74] YANG S Y, MA Y Q, JIANG H F, *et al.* Intermetallics[J], 2011, 19(2): 225–228.
- [75] MA Y Q, YANG S Y, JIN W J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 471(1/2): 570–574.
- [76] 张明, 张欣, 刘庆锁. 稀有金属材料与工程[J], 2019, 48(9): 2794–2798.
ZHANG M, ZHANG X, LIU Q S. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2019, 48(9): 2794–2798.
- [77] LI J, SUN K S, YANG Y Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2024, 976: 173013.
- [78] ZHANG J, MA Y H, WU R L, *et al.* Journal of Iron and Steel Research International[J], 2018, 26(3): 321–328.
- [79] DONG G F, YAN H B, GAO L, *et al.* Materials Science and Engineering: B[J], 2023, 288: 116148.
- [80] CAI W, GAO L, LIU A L, *et al.* Scripta Materialia[J], 2007, 57(7): 659–662.
- [81] TONG W, LIANG L, XU J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2022, 209: 114393.
- [82] CHEN Y, SCHUH C A. Acta Materialia[J], 2011, 59(2): 537–553.
- [83] TUNCER N, SCHUH C A. Scripta Materialia[J], 2016, 117: 46–50.
- [84] DING Z Y, LIU D X, QI Q L, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 140: 326–336.
- [85] ZHENG P Q, KUCZA N J, PATRICK C L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 624: 226–233.
- [86] XUAN J M, GAO J J, DING Z Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 877: 160296.
- [87] ZHANG J X, DING Z Y, HOU R H, *et al.* Intermetallics[J], 2020, 122: 106799.
- [88] CHEN Z, CONG D Y, REN Y, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2022, 14(1): 17.
- [89] TIMOTHY Q H, VAIBHAV S, SUNIDHI G, *et al.* Acta Materialia [J], 2022, 231: 117891.
- [90] ZHOU X Y, ZHU J H, WU Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2022, 224: 117535.
- [91] ZHU C P, LI C, WU D, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 11: 2336–2353.
- [92] 张闰, 薛德祯, 辛社伟, 等. 中国材料进展[J], 2025, 44(4): 319–329+318.
ZHANG Y, XUE D Z, XIN S W, *et al.* Materials China[J], 2025, 44(4): 319–329+318.
- [93] TIAN X H, SHI D D, ZHANG K, *et al.* Computational Materials Science[J], 2022, 215: 111811.
- [94] CATAL A A, BEDIR E, YILMAZ R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 904: 164135.
- [95] WU M W, YONG W, FU C Q, *et al.* International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials[J], 2024, 31(4): 773–785.
- [96] HE S Y, WANG Y M, ZHANG Z Y, *et al.* Materials & Design[J], 2023, 225: 111513.
- [97] HATIM R, MILAD R, EMRE A, *et al.* Materials Today Communications[J], 2024, 38: 107847.
- [98] ZHAO X P, HUANG H Y, WEN C, *et al.* Computational Materials Science[J], 2020, 176: 109521.
- [99] HU M W, TAN Q Y, KNIBBE R, *et al.* Materials Science and Engineering: R: Reports[J], 2023, 155: 100746.