

形状记忆合金研究进展与高熵形状记忆合金

高晓轲¹, 安旭龙², 孙文文¹

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

(2. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 形状记忆合金具有形状记忆效应、超弹性、良好的耐蚀性及力学性能等, 是一种极具发展潜力和应用价值的功能材料, 形状记忆合金自研发之初就受到了人们的广泛关注, 目前已在诸多领域得到了广泛应用。系统总结了形状记忆合金的种类、制备方法、主要应用领域和最新的研究成果等, 重点综述了目前研究的热点——高熵形状记忆合金的研究进展, 并从合金成分、热机械处理、相结构 3 方面阐明了影响高熵形状记忆合金性能的因素, 理清了阻碍形状记忆合金发展的主要因素, 分析了高熵形状记忆合金的研究价值, 并对形状记忆合金的未来发展方向进行了展望。

关键词: 形状记忆效应; 高熵形状记忆合金; 材料制备; 热处理; 相变; 材料应用

中图分类号: TG139+.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)02-0124-12

引用格式: 高晓轲, 安旭龙, 孙文文. 形状记忆合金研究进展与高熵形状记忆合金[J]. 中国材料进展, 2024, 43(2): 124-135.

GAO X K, AN X L, SUN W W. Progress of Shape Memory Alloy and High Entropy Shape Memory Alloy[J]. Materials China, 2024, 43(2): 124-135.

Progress of Shape Memory Alloy and High Entropy Shape Memory Alloy

GAO Xiaoke¹, AN Xulong², SUN Wenwen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Shape memory alloys possess shape memory effect, super elasticity, good corrosion resistance and mechanical properties, thus they belong a kind of functional material with great development potential and application value. Shape memory alloys have attracted extensive attention since their initial discovery, and have been widely used in numerous fields. This paper systematically summarizes the types, preparation methods, main applications and the latest research outcome of shape memory alloys. Particularly, we focus on the research progress of high entropy shape memory alloys, expound the factors affecting the properties of high entropy shape memory alloys in terms of three aspects including alloy composition, thermomechanical treatment and phase structure, so as to clarify the main factors hindering the development of shape memory alloys and analyze the research value of high entropy shape memory alloys. Finally, the future development direction of shape memory alloy is proposed.

Key words: shape memory effect; high entropy shape memory alloy; material preparation; heat treatment; phase transformation; material application

收稿日期: 2022-05-19 修回日期: 2022-07-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52001063); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20200387); 江苏省高等学校自然科学基金面上项目(21KJB430012)

第一作者: 高晓轲, 男, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 孙文文, 女, 1987 年生, 教授, 博士生导师,

Email: swwsu@live.cn

安旭龙, 男, 1988 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: axl@cczu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202205011

1 前言

形状记忆效应(shape memory effect, SME)是指在外界条件(如热、光、电磁、化学感应等)的刺激下, 材料恢复到初始形状的现象。形状记忆效应最早由瑞典物理学家 Arne Ölander^[1]于 1932 年在 Au-Cd 合金中发现, 直到 1963 年美国海军武器实验室 Buehler 等在等原子比 Ni-Ti 合金中发现形状记忆效应并将该合金成功应用后, 形状记忆效应才得到重视。20 世纪 80 年代, 形状记忆陶

瓷和形状记忆高分子相继被研究报道。1996 年, Ullakko 等^[2]首次报道在 Ni-Mn-Ga 合金中发现磁致应变效应。至今, 作为应用领域最广、最常见的形状记忆材料, 形状记忆合金(shape memory alloy, SMA)近些年来的研究热点包括高温形状记忆合金、宽滞后形状记忆合金以及形状记忆合金薄膜等。

形状记忆合金除了具备形状记忆效应, 还具有超弹性, 超弹性允许材料加载过程中产生的较大应变随着卸载而恢复, 形状记忆效应和超弹性均与马氏体相变有关。马氏体相变属于一级相变, 相变时需要克服两相之间的界面阻力与界面摩擦力, 需要过冷度或应力场作为相变驱动力。低温下的马氏体经加热可恢复母相, 称为马氏体逆相变。马氏体相变温度与逆相变温度通常不相等, 这一现象称为热滞后, 热滞后较小的马氏体(热弹性马氏体)晶格结构与晶体学位向可以完全恢复, 热弹性马氏体材料经冷却-变形-加热后会恢复初始形状(如图 1 所示), 基于这种特效, 可制备特殊用途的形状记忆合金。

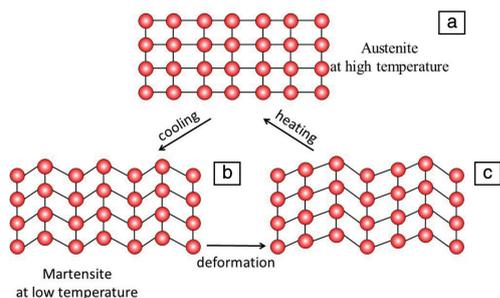


图 1 马氏体相变原理

Fig. 1 Principle of martensitic transformation

随着形状记忆合金技术的发展及成本的下降、产业政策的推动和消费者接受度的不断提高, 形状记忆合金逐渐走入人们的日常生活, 除汽车、机器人、家用电器、医疗器械等产品外, 部分生活中的小物品也用到了形状

记忆合金。随着科技的发展, 形状记忆合金的种类不断扩展, 新型形状记忆合金不断涌现。明确形状记忆合金的发展现状和最新的研究成果, 了解形状记忆合金的应用领域, 对新型形状记忆合金的设计开发及应用有重要的指导意义。

本文全面总结形状记忆合金的发展现状, 总结现有形状记忆合金的种类和制备方法, 重点介绍新型形状记忆合金——高熵形状记忆合金的最新研究成果, 并系统性介绍形状记忆合金的相关应用领域。此外, 总结和展望形状记忆合金的设计及应用发展趋势。

2 形状记忆合金

2.1 形状记忆合金种类

形状记忆合金的分类方式较多, 主要的分类依据有: 功能属性、材料成分及记忆效应。

2.1.1 按功能属性分类

经过 90 多年的发展, 形状记忆合金已经发展为普通 SMA、高温 SMA、磁性 SMA 和复合 SMA 等。形状记忆合金近 50 年的发展历史如图 2 所示。

(1) 普通 SMA 主要包括 Ni-Ti 基、Cu 基、Fe 基、Ag 基、Au 基、Co 基 SMA 等, 其中 Ni-Ti 基 SMA 的综合性能较好, 具有优异的形状记忆效应、良好的耐热性、耐腐蚀性及高的强度, 已经广泛应用于航空、航天、机械、电子、能源及医学等领域。

(2) 高温 SMA 一般指马氏体转变起始温度(M_s)高于 100 °C 的形状记忆合金, 常见的合金系为 Ni-Ti-X(X =Pd, Pt, Au)与 Ni-Ti-Y(Y =Zr, Hf)。部分 NiTi 基高温 SMA 的热学性能如表 1 所示^[3-11]。

其中, Ni-Ti-X 系合金中的贵金属价格昂贵, 难以大范围推广; Ni-Ti-Y 系合金则会形成(Ti, Zr)₂Ni 等 Laves 相, 合金脆性增大, 难以加工成型。Firstov 等^[12]的研究认为, Zr 元素对氧的强亲和力会使 Ni-Ti-Zr 系合金在高温下氧化加剧, 从而难以进行高温轧制, 并认为

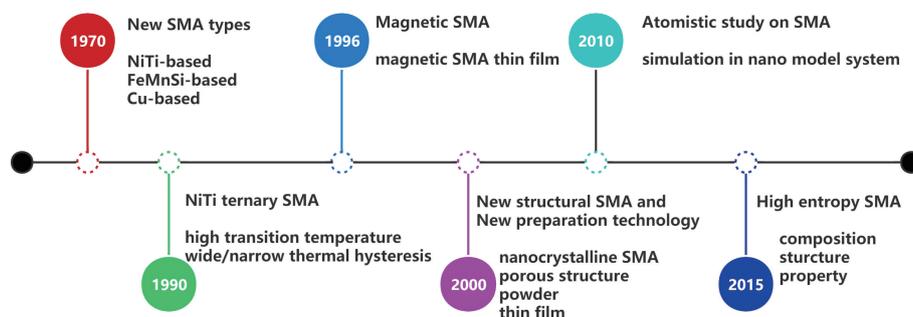


图 2 形状记忆合金近 50 年的发展历史

Fig. 2 Development history of shape memory alloys(SMA) in recent 50 years

表 1 部分 Ni-Ti 基高温形状记忆合金性能

Table 1 Properties of NiTi-based high temperature shape memory alloys

Alloy	Transition temperature $M_s/^\circ\text{C}$	Thermal hysteresis $\Delta T/^\circ\text{C}$	Reference
Ti ₃₆ Ni ₄₉ Hf ₁₅	184	82	[3]
Ti ₃₆ Ni ₄₆ Hf ₁₅ Cu ₃	143	88	[4]
Ti ₃₆ Ni ₄₄ Hf ₁₅ Cu ₅	162	82	
Ni _{50.3} Ti _{29.7} Hf ₂₀ solutionized	142	47	[5]
Ni _{50.3} Ti _{29.7} Hf ₂₀ aged-550 °C	178	50	
Ni _{50.3} Ti _{29.7} Hf ₂₀ aged-650 °C	177	56	
Ni _{49.4} Ti _{38.6} Hf ₁₂ as-cast	195	52	[6]
Ni _{49.4} Ti _{38.6} Hf ₁₂ solutionized	200	105	
Ni _{49.4} Ti _{38.6} Hf ₁₂ annealed	190	60	
Ti ₃₆ Ni ₄₉ Hf ₁₅	203	49	[7]
(Ti ₃₆ Ni ₄₉ Hf ₁₅) _{99.5} Y _{0.5}	200	49	
(Ti ₃₆ Ni ₄₉ Hf ₁₅) ₉₉ Y ₁	193	51	
(Ti ₃₆ Ni ₄₉ Hf ₁₅) _{98.5} Y _{1.5}	190	49	
(Ti ₃₆ Ni ₄₉ Hf ₁₅) ₉₈ Y ₂	192	50	
Ti _{37.5} Ni ₄₉ Hf _{13.5}	210	48	[8]
Ti ₃₇ Ni ₄₉ Hf _{13.5} Sc _{0.5}	198	52	
Ti ₃₆ Ni _{49.5} Hf _{13.5} Sc ₁	193	50	
Ti ₃₅ Ni _{49.5} Hf _{13.5} Sc ₂	171	49	
Ni _{50.3} Ti _{29.7} Hf ₂₀	155	53	[9]
Ni _{50.3} Ti _{29.7} Zr ₂₀	123	54	
Ni _{24.7} Ti _{50.3} Pd ₂₅	193	8	[10]
Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ -solution	170	41	[11]
Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ -solution-aged	162	46	

Ni-Ti-Hf 系合金是应用前景较大的高温 SMA。相关文献^[13, 14]报道 Hf 元素可以有效抑制 Ni₃Ti 和 Ni₃Ti₂ 相的形成, 而 Nb 元素可以改善 Ni-Ti 合金中析出相的形貌。近些年由钛与难熔金属构成的新型高温 SMA 因其优异的高温形状记忆效应而受到关注^[15, 16]。

(3) 磁性 SMA 又称磁致 SMA, 是指具有热弹性马氏体相变的磁性合金, 磁性 SMA 的形状记忆效应不仅受温度驱动, 还受到磁场的驱动。磁致应变有 2 种机制, 即磁场诱发铁磁性马氏体孪晶再取向和磁场诱发马氏体相变, 其中前者所需外场小, 应变较大, 但稳定性较差, 而后的输出应力大, 是目前磁致 SMA 的研究热点。在磁致 SMA 中, 马氏体相变过程中往往伴随磁性强弱和磁性类型的改变, Jiang 等研究发现^[17], 成分的变化对马氏体相变温度有显著的影响, 对居里温度的影响程度较小。

而 Aydogdu 等^[18]的研究表明, B 元素会显著影响 SMA 的居里温度。目前磁致 SMA 以 Ni 基、Fe 基和 Co 基合金为主, 典型磁致 SMA 体系包括 Ni-Mn、Ni-Co、Ni-Fe、Fe-Pd、Fe-Mn 等。

(4) 复合 SMA 是以金属材料、无机非金属材料等作为基体, 形状记忆合金作为增强体, 通过多种方法将基体和增强体结合后形成的两相或多相的材料系统。这种复合材料不仅表现出基体材料的大部分性能, 还兼具一定的形状记忆功能特性, 作为一种新型形状记忆合金, 因其制备难度较大, 成本较高, 目前尚未有应用的案例。

2.1.2 按材料成分分类

形状记忆合金按照成分分类主要包括: Ni-Ti 基 SMA、Fe 基 SMA、Cu 基 SMA 和其他 SMA。目前, 我国已颁布的形状记忆合金国家标准、军用标准和行业标准共 14 项, 均集中在镍钛形状记忆合金, 如表 2 所示。

(1) Ni-Ti 基形状记忆合金 Ni-Ti 合金是目前研究最成熟、应用最广泛的形状记忆合金体系之一, 其优良的形状记忆效应已广泛应用于航天、军事、生物医疗等尖端科技领域。NiTi 相图中 NiTi 单相区附近的溶解度曲线异常陡峭, 为使 NiTi 合金具有较好的形状记忆效应, Ni 与 Ti 的原子比应为 1:1。与其他 SMA 相比, Ni-Ti 合金包容性较强, Ni 原子与 Ti 原子均可被同族或邻族的原子置换, 例如向 Ni-Ti 合金中加入 Cu, Co, Zr, Hf 元素可以形成 (NiCuCo)₅₀(TiZrHf)₅₀ 的等原子比合金体系。

(2) Fe 基形状记忆合金 Fe-Mn-Si 合金是 Fe 基形状记忆合金的典型代表。Fe-Mn-Si 记忆合金具有成本低、力学性能好、切削性能好等优点, 适用于各种加工零件、管接头、器械安装等工程应用, 然而 Fe-Mn-Si 基记忆合金的形状记忆效应较差, 形状恢复率随预变形量增大而减小, 室温下形状恢复率仅为 2%~3%, 在室温工作时还易发生回复力松弛。热处理、热-机械处理和调控析出相等手段均能一定程度上提高 Fe-Mn-Si 记忆合金形状恢复率, 此外, 鉴于此类形状记忆合金差的耐蚀性能, 通常采用添加 Cr 元素的方法提高 Fe-Mn-Si 合金的耐蚀性。

(3) Cu 基形状记忆合金 Cu 基形状记忆合金中研究最多的合金体系为 Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni, 这 2 种合金各有优缺点。Cu-Zn-Al 合金的加工性能较好, 在马氏体状态时效时会出现马氏体稳定化现象; Cu-Al-Ni 合金的相变温度最高可达 200 °C, 可用于制备高温下服役的零部件, 然而该合金机加工性能较差, 需要添加其他合金元素进行改善。相较于其他 SMA, Cu 基 SMA 具有导电导热性好、相变温度范围宽和价格低廉等优点, 但同时存在强度与塑性较小、服役寿命短等不足。

表 2 我国颁布的镍钛形状记忆合金标准 (统计至 2022.07)
Table 2 The approved standards on Ni-Ti shape memory alloy (till 2022.07)

Category	No.	Standard series number	Standard content	Time issued	Effective date
National standard (国家标准)	1	GB 24627-2009	Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants (医疗器械和外科植入物用镍-钛形状记忆合金加工材)	2009-11-15	2010-12-01
	2	GB/T 23614.1-2009	Methods for chemical analysis of titanium nickel shape memory alloy—Part 1: Determination of nickel content-Dimethylglyoxime precipitate separation—EDTA complex-zinc chloride back titration (钛镍形状记忆合金化学分析方法 第 1 部分:镍量的测定 丁二酮肟沉淀分离—EDTA 络合-氯化锌返滴定法)	2009-04-15	2010-02-01
	3	GB/T 23614.2-2009	Chemical analysis methods for titanium nickel shape memory alloy—Part 2: Determination of cobalt, copper, chromium, iron, niobium content-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (钛镍形状记忆合金化学分析方法 第 2 部分:钴、铜、铬、铁、铌量的测定电感耦合等离子体发射光谱法)	2009-04-15	2010-02-01
	4	GB/T 39985-2021	Titanium-nickel shape memory alloy plate (钛镍形状记忆合金板材)	2021-05-21	2021-12-01
	5	GB/T 39989-2021	Superelastic titanium-nickel shape memory alloy bar and wire (超弹性钛镍形状记忆合金棒材和丝材)	2021-05-21	2021-12-01
National military standard (国家军用标准)	1	GJB 5913-2006	Specification for NiTiNb shape memory alloy bars (镍钛铌形状记忆合金棒材规范)	2006-12-15	2007-05-01
Profession standard (行业标准)	1	YY/T 1771-2021	Standard test method for determination of transformation temperature of nickel-titanium shape memory alloys by bend and free recovery (弯曲-自由恢复法测试镍钛形状记忆合金相变温度)	2021-03-09	2022-04-01
	2	YS/T 1307.1-2019	Test method for shape memory properties of nickel-titanium shape memory alloys—Part 1:Tensile testing (镍钛形状记忆合金记忆性能测试方法 第 1 部分:拉伸测试方法)	2019-08-02	2022-01-01
	3	YS/T 1307.2-2019	Test method for shape memory properties of nickel-titanium shape memory alloys—Part 2:Bending testing (镍钛形状记忆合金记忆性能测试方法 第 2 部分:弯曲测试方法)	2019-08-02	2022-01-01
	4	YS/T 1136-2016	Nickel-titanium shape memory alloy seamless tube for medical devices (医用镍-钛形状记忆合金无缝管)	2016-07-11	2017-01-01
	5	YS/T 1064-2015	Terminology for nickel-titanium shape memory alloys (镍钛形状记忆合金术语)	2015-04-30	2015-10-01
	6	YS/T 969-2014	Method of constant temperature tensile test for nickel-titanium shape memory alloy wires (镍钛形状记忆合金丝材恒温拉伸试验方法)	2014-10-14	2015-04-01
	7	YS/T 970-2014	Phase change temperature measuring method for nickel-titanium shape memory alloys (镍钛形状记忆合金相变温度测定方法)	2014-10-14	2015-04-01
	8	YS/T 971-2014	Titanium-nickel shape memory alloy wires (钛镍形状记忆合金丝材)	2014-10-14	2015-04-01

(4)其他基形状记忆合金 除 Ni-Ti 基、Fe 基和 Cu 基形状记忆合金, Co 基、Ti-Nb 基和 Ni-Mn 基等合金中也存在形状记忆效应,但这类合金存在力学性能不足、

记忆功能不稳定等问题,应用前景受限。

2.1.3 按形状记忆效应分类

形状记忆合金经低温变形-升温-形状恢复后,根据

再次降温后的形状变化行为可分为单程、双程和全程形状记忆合金。单程形状记忆合金再次降温后保持高温母相形状，双程形状记忆合金可通过热循环在母相形状与马氏体形状间来回发生转变，全程形状记忆合金再次降温后形状与母相形状相反，如图 3 所示。

需要注意的是，双程形状记忆效应并不是形状记忆合金的固有属性，必须经过一定的“训练”处理，常见的“训练”方法有热-力循环、约束时效处理和塑性变形等。研究表明^[19]，工艺参数的选择会显著影响双程形状记忆效应，如时效温度不足会影响第二相的析出，从而无法建立特定取向的应力场，使“训练”失败。

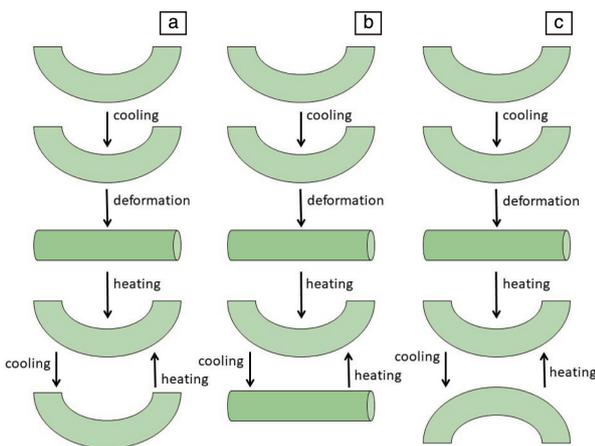


图 3 形状记忆效应示意图：(a)单程，(b)双程，(c)全程

Fig. 3 Schematic diagram of shape memory effect: (a) one-way, (b) two-way, (c) all-round

2.2 形状记忆合金的制备与成型方法

形状记忆合金的制备与成型方法可以分为传统加工制造与非传统加工制造，传统方式主要包括铸造、真空电弧熔炼、粉末冶金、车铣刨磨等，非传统方式主要有激光加工、磁控溅射、物理化学沉积等。下面重点阐述几种常用的形状记忆合金制备方法。

2.2.1 熔铸法

熔铸法作为工业上生产大型铸锭的常用手段之一，具有熔炼速度快、操作工艺简单等优点，因此也是制备形状记忆合金的一种最常用的方法。熔铸法制备形状记忆合金的难点在于高温下合金熔体与耐火材料之间的界面反应。Ti 元素高温下化学活性极高，易与氧气及坩埚材料反应，常见的石墨坩埚、CaO 坩埚、Al₂O₃ 坩埚仅可用于生产少量 NiTi 合金。Druker 等^[20]通过热轧制备了 Fe-15Mn-5Si-9Cr-5Ni SMA 并进行退火处理，研究结果表明，800 °C 退火可使合金的形状恢复率和永久变形率分别提高到 83% 和 3.6%，而 650 °C 退火的合金则具有最好的成形性和焊接性。Ehara 等^[21]的研究采用“轧制+退

火”工艺方法提高 Fe-Mn-Si SMA 形状恢复率，并总结了恢复率提高的主要原因：一是加工硬化使屈服点上升从而允许更多的弹性变形；二是部分马氏体相在卸载过程中发生逆相变，释放部分变形量。Tasaki 等^[22]用熔铸法制备了 Fe-Mn-Si SMA，并利用背散射电子衍射 (electron backscattered diffraction, EBSD) 技术研究了 Fe-Mn-Si SMA 在塑性变形过程中微观结构的变化，表明该材料在 M_s 温度附近变形，马氏体板条交界处会形成孪晶马氏体，而在应力诱导马氏体相变最高温度 (M_d) 附近变形则会在 ϵ -马氏体变体的交界处形成孪晶马氏体和 90°-rotated γ -奥氏体。

此外，“熔铸+甩带法”是制备形状记忆合金薄带的常用办法之一，大量研究表明，影响薄带质量的因素主要包括熔体流动性、辊轮旋转速度、熔炼炉石英管与辊轮表面距离、喷射气体压力大小等。Lu 等^[23]利用“熔炼+甩带法”制备 Ni₅₆Mn₂₁Cu₄Ga₁₉ 高温形状记忆合金薄带并进行退火处理，结果表明 700 °C 退火会抑制组织中 γ 相的形成，差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC) 结果显示经 700 °C/5 h 退火后的材料在多次热循环中，转化峰几乎保持不变，表现出良好的热循环稳定性。

2.2.2 机械合金化与粉末冶金

机械合金化是一种常用的粉末生产技术，粉末冶金是一种将金属粉末加压烧结的材料成型技术。与铸造和熔炼相比，粉末冶金技术可以精准控制合金的化学成分，成型后的组织更加精细，并且可用于生产多孔结构，是目前生产医用多孔 NiTi 形状记忆合金的最主要的手段之一。Saito 等^[24]通过机械合金化与烧结技术制备具有形状记忆效应的 Fe-30Mn-6Si 合金，屈服强度约为 500 MPa，高于传统铸造制备的 Fe-Mn-Si 合金，并证明机械合金化是促进 Mn 和 Si 原子扩散，形成 γ 相，实现马氏体逆相变的关键过程。Arslan 研究组^[25]研究了球磨过程中影响形状记忆效应的主要因素，结果发现球磨时间是影响 Fe-Mn-Si SMA 形状记忆效应最大的因素，当球磨时间超过 20 h 后，Fe-Mn-Si 粉末尺寸迅速减小同时晶格由 FCC 转为 HCP。机械合金化与粉末冶金在理论上可生产晶粒细小的高强度 Fe-Mn-Si SMA，然而 Xu 等研究表明^[26]粉末冶金制备的合金拉伸强度往往非常低，这与烧结样品的致密度、孔隙大小及孔隙分布有关。向粉末中添加粘结剂可有效提高烧结致密度，Pricop 等^[27]向 Fe-18Mn-3Si-7Cr-4Ni 合金粉末中加入硬脂酸锌粘合剂，烧结样品的断裂应力与断裂应变均得到明显提升。

2.2.3 激光增材制造

激光增材制造技术又称 3D 打印技术，是一种基于离散-堆积原理、利用激光束熔融粉末的材料快速成型技

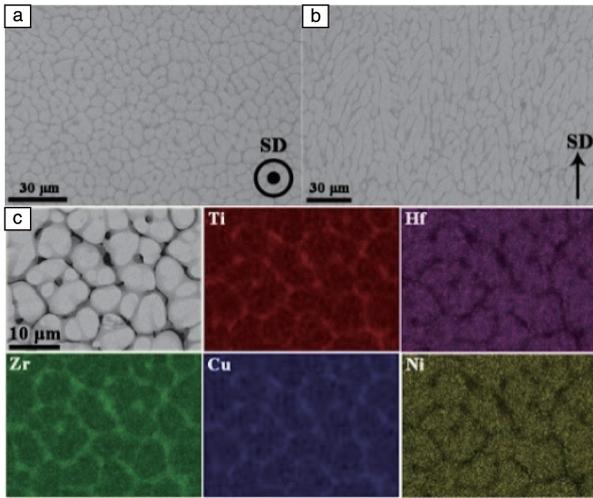


图 6 $\text{Ti}_{20}\text{Hf}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{25}$ 高熵形状记忆合金组织在垂直凝固方向 (a) 与平行凝固方向 (b) 的背散射电子照片及 EDS 图谱 (c)^[36]
Fig. 6 Backscattered electron images taken in the planes perpendicular to (a) and parallel to (b) the solidification direction; EDS maps of the elements (c)^[36]

的高温形状记忆特性, 发现多主元合金的不可恢复应变一般小于三元合金, 将其原因归结于多主元合金中发现的额外固溶强化效应。

在等原子比 NiTi 合金中, 成分的微小偏差会对微观结构和相转变产生巨大影响, 在高熵形状记忆合金中更是如此。Piorunek 等^[38]熔炼了不同成分的非等原子比 $(\text{NiCuPd})_{50-x}(\text{TiZrHf})_{50+x}$ 系高熵形状记忆合金, 研究了当 NiTi 基高熵形状记忆合金的成分偏离等原子比时, 合金形状记忆效应和相变温度的变化规律, 结果表明非等原子比高熵合金中会析出大量 Ti_2Ni 、Zr/Hf 第二相, 第二相的析出降低马氏体相变所需的过冷度, 进而使合金相变温度显著提高。Piorunek 等^[38]基于此制备出一种兼具高相变温度和宽热滞范围的 $(\text{NiCuPd})_{40}(\text{TiZrHf})_{60}$ 高熵形状记忆合金。Matsuda 等^[39]探究了多组分合金化对 TiPd 基合金高温形状记忆效应的影响, 将合金较大的热滞范围原因归结为严重的晶格畸变限制了马氏体板条集体生长。Lee 等^[40]利用 TCHEA3 数据库计算合金成分对 FCC-HCP 两相自由能之差 $\Delta G^{\text{HCP-FCC}}$ 的影响, 通过电弧熔炼制备 Ni 原子比例分别为 5%、10% 和 15% 的 3 种非等原子比 $(\text{CrMnFe})_{60}(\text{Co}_{40-x}\text{Ni}_x)$ 高熵合金, 并研究合金中的可逆马氏体相变行为, 发现合金形状记忆转变的可调控温度范围为 162~425 °C, 远高于传统的形状记忆合金。

3.2 高熵形状记忆合金性能的影响因素

3.2.1 合金成分

高熵合金的鸡尾酒效应决定了合金元素的加入会显著改变材料的性能。Chang 等^[41]在 Firstov 的基础上制备

了多种不同 Cu 含量的 $(\text{CuNi})_{50}(\text{HfTiZr})_{50}$ 高熵形状记忆合金, 结果表明 Cu 的加入会使马氏体转变温度发生急剧下降, 但同时会减小热循环后的不可恢复应变。与不含 Cu 的样品对比, Cu 含量 25% 时合金的 M_s 温度下降近 400 °C, 不可恢复应变由 0.73% 降低至 0.03%。李斌强等^[42]总结了 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCoCu})_{50}$ 系高熵形状记忆合金与 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCu})_{50}$ 系高熵合金的晶格参数, 对比发现含 Co 的高熵形状记忆合金中 BCC 结构的 B2 奥氏体相晶格发生轻微收缩, 而 B19' 马氏体相晶体学参数变化不大。Chang 等^[43]降低 $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{NiCu})_{50}$ 合金中 Hf 与 Zr 的含量, 使得 $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{25}\text{Hf}_{12.5}\text{Zr}_{12.5}$ 合金的断裂强度和延伸率分别提高至 1670 MPa 和 24.7%, 合金经 10 次热循环后仅有 0.14% 的不可恢复应变, 并且在拉伸过程中观察到不同于传统合金的“双屈服”现象。Hashimoto 等^[44]调节 Al 含量使 $(\text{TiZrHf})_{90-x}\text{Nb}_5\text{Ta}_5\text{Al}_x$ 高熵合金实现形状记忆效应和超弹性, 并且深入探究 Al 含量对合金功能特性的影响, 当添加 3% Al 时, 合金表现出良好的形状记忆效应, Al 含量介于 7%~9% 时合金表现出较好的超弹性, 当 Al 含量超过 10% 时材料丧失形状记忆效应和超弹性, Hashimoto 等分析认为这与 Al 元素降低马氏体相变温度有关。

3.2.2 热机械处理工艺

目前高熵形状记忆合金多由真空电弧熔炼制备, 铸态组织存在缩孔、缩松、成分偏析等问题, 比如 Firstov 等^[35]通过熔铸法制备的 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 高熵合金可恢复应变不足 2%, 因此有必要研究热-机械处理对高熵形状记忆合金性能的影响。

Chen 等^[45, 46]对 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 高熵形状记忆合金进行了 1000 °C/2 h 的热处理, 并对材料进行三点弯曲测试, 测试结果如图 7 所示, 处理后的高熵形状记忆合金在 650 MPa 下表现出 4.8% 的可恢复应变, 高于铸态组织的 1.63%。Chen 等^[45, 46]认为固溶处理使组织中的部分 Ti_2Ni 相溶解, 基质中 Ti 和 Ni 含量增加使合金的屈服点提高, 转变温度范围也得以加宽, 此外, 固溶处理会诱导高熵效应使晶格畸变程度提高, 合金强度提高从而允许更多弹性变形。Yaacoub 等^[47]对 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 进行固溶与时效的热处理, 处理后对材料进行压缩测试, 测试结果如图 8 所示。经时效处理后的样品在 -75 °C 下表现出形状记忆效应, 在室温下表现出可完全恢复的超弹性, 这与孪晶马氏体的去孪晶化有关。特别值得注意的是, 经 1050 °C/2 h+450 °C/90 min 处理后的样品在室温变形下表现出 5.0% 的局部超弹性。Yamabe-Mitarai 等^[48]对 Ti-Pd-Zr-Ni 与 Ti-Pd-Zr-Co 这 2 种高熵形状记忆合金进行热循环训练, 发现 $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_5\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ 经 300 MPa 热

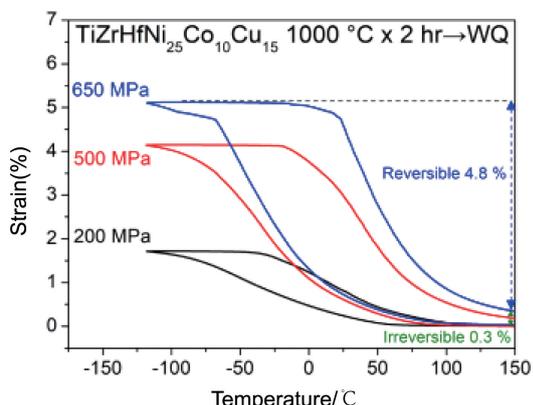


图 7 经 1000 °C/2 h 固溶处理后 (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ 高熵形状记忆合金在三弯点弯曲实验中不同应力作用下的形状记忆效应^[45]
 Fig. 7 Shape memory effect of (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ HE-SMA after 1000 °C/2 h solution treatment under different flexural stresses applied in a three-point bending test^[45]

循环训练后，可恢复应变提高至 3.6%，Ti₄₅Zr₅Pd₄₀Co₁₀ 经 700 MPa 热循环训练后，表现出完全的形状恢复率。同时发现随热循环训练次数的增加，材料的热滞范围缩小。

3.2.3 相组成

根据吉布斯自由能定理，合金中任何其他有序相的

形成都会降低合金的总熵，因此预计高熵合金中不会形成除单一固溶相外的其他金属间相。上述 Chen 等^[46]的研究中，在高熵形状记忆合金中观察到碳化物析出，该析出相被视作熔炼过程中引入杂质元素的结果，并被认为可能有损形状记忆效应。然而最近的一些工作认为高熵合金中可以存在第二相，并且第二相会对高熵合金产生诸多有利影响。

Li 等^[49]基于降低相稳定性提出亚稳态工程，并成功制备出 FCC+HCP 亚稳态双相的 (FeMn)₈₀Co₁₀Cr₁₀ 高熵合金体系，FCC 相与 HCP 相成分上不存在明显差异，在变形过程中两相呈现协同作用，克服了传统合金中的异质界面问题与强塑性矛盾。Yang 等^[50]向 FeCoNi 基金属体系中引入高密度纳米尺寸共格金属间化合物作为第二相，得到屈服强度 1.5 GPa 且兼具高塑性 (50%) 的 FeCoNi-AlTi 高熵合金。Hinte 等^[51]在 TiZrHfCoNiCu 高熵形状记忆合金中观察到一种异常的纳米析出相，该析出相在晶粒中的析出取向规律与浓度梯度无关，而受到成分均匀和机械应力的影响，Hinte 等基于此提出了对目前高熵合金是均匀单相固溶体认知的质疑。Chang 等^[41]研究结果表明，奥氏体稳定元素 Cu 的少量加入会促进 (HfTiZr)₅₀Ni_{50-x}Cu_x 合金由单一的 B19' 相转为 B19'+B2 双相结构。高熵合金已被证实可以生成第二相，并且第二

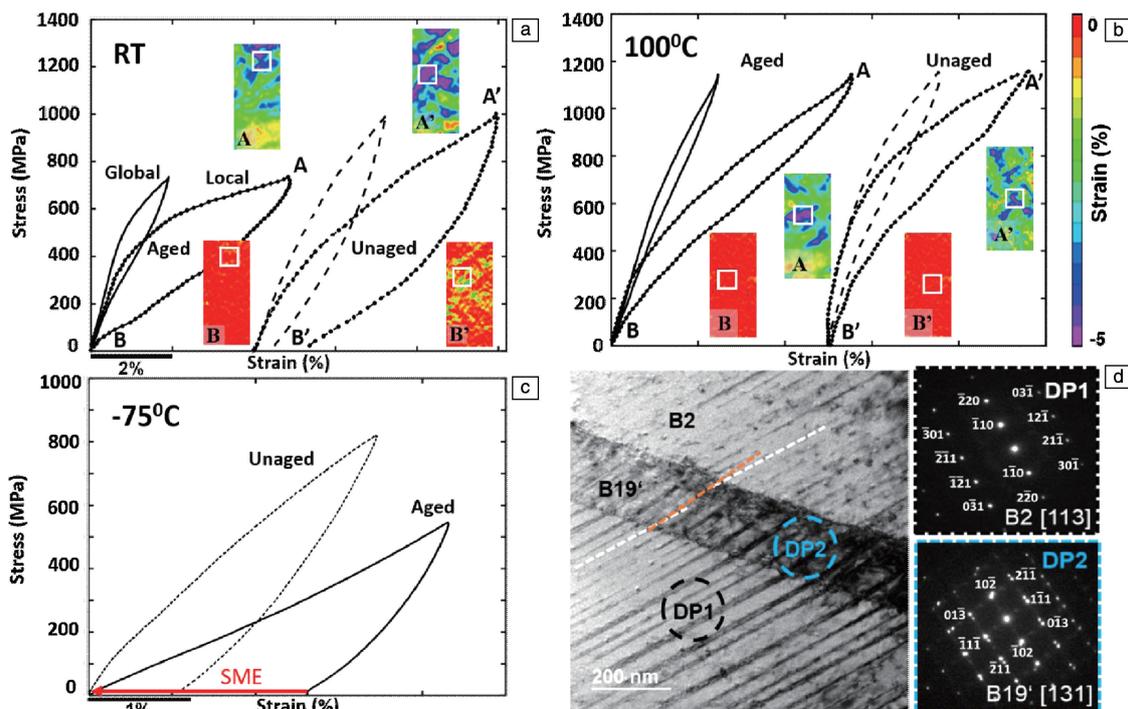


图 8 时效前后 (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ 在 25 °C (a)、100 °C (b) 和 -75 °C (c) 下的压缩应力应变行为；25 °C 压缩后的 TEM 照片与衍射图谱 (d)^[47]

Fig. 8 Compressive stress strain behavior of (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ in unaged and aged conditions at 25 °C (a), 100 °C (b) and -75 °C (c); TEM image and corresponding diffraction patterns after compressive testing at 25 °C (d)^[47]

相会对高熵合金的微观结构和力学性能产生较大影响,但目前尚未见到有关第二相对高熵形状记忆合金功能特性影响的深入研究报告,这或许是高熵形状记忆合金未来的研究方向之一。

4 形状记忆合金的应用

4.1 航空航天领域

作为一种性能优异的智能材料,形状记忆合金在研发之初就表现出在航空航天领域的巨大应用潜力。

管接头是形状记忆合金最成功的应用之一,早在 1969 年,美国便将形状记忆合金管接头应用于 F14 战斗机。形状记忆合金管接头原理如图 9 所示,在母相状态下将管接头内径尺寸加工为略小于管道外径,在低于相变温度时强制扩径,装配完成后升温,利用形状记忆效应使管接头内径收缩,实现紧密连接。据报道,自 1969 年以来应用于美国各型号飞机的 150 多万个 SMA 管接头至今无一失效。

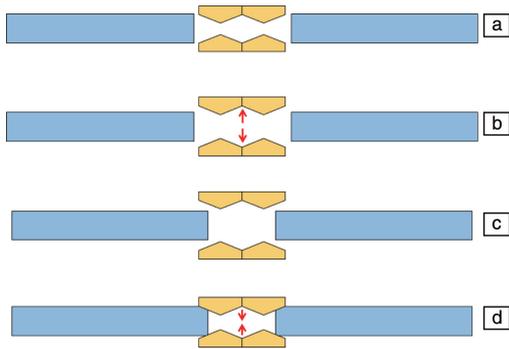


图 9 形状记忆合金管接头工作原理: (a) 内径小于管外径的管接头, (b) 低温扩径, (c) 装配, (d) 升温缩径

Fig. 9 The principle of SMA pipe joint: (a) pipe joint thinner than the outer diameter of the pipe, (b) enlarge radius at low temperature, (c) assembly, (d) radius reduces when heating

飞机发动机启动时的喷气气流会产生极大的噪音,研究表明将涡轮发动机喷嘴边缘做成锯齿状可以有效降低噪音水平,但同时也会影响涡轮机的工作效率。利用可变形的 SMA 制作涡轮发动机喷嘴,在飞机起飞时锯齿伸出以降低噪音,在飞行过程中锯齿收回以降低能耗。

航空飞机的机翼为飞机提供飞行时的空气动力,翼形形状决定着机翼的气动性,不同的飞行状态需要不同的翼形。传统机翼通常为刚性结构,随着轻量化智能材料的应用,柔性可变机翼成为讨论和研究的热点。从 20 世纪末至今,柔性可变机翼的设计理念主要包括: SMA 驱动机翼整体扭转变形、SMA 驱动机翼分段变形、SMA 弹簧驱动机翼厚度等。多项风洞实验的结果均表明基于 SMA 的柔性可变机翼能够适应不同空气流速,综合表现优于传统

机翼。遗憾的是,直到今天还没有真实应用于飞机的柔性机翼,因为航天领域对重量十分敏感,这限制了 SMA 驱动系统的尺寸和重量。但 SMA 在柔性变形机翼上具有良好的应用前景这一观点毋庸置疑,诸多研究也致力于开发适应航空配置的 SMA 柔性机翼驱动器^[52]。

随着人类探索太空的脚步不断向前,航天设备需要适应恶劣的太空环境,例如月球探测器要在 $-180\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的月球环境工作,在未来,开发超低温宽温域高强度的 SMA 对航空航天领域具有重要意义。

4.2 工程建筑领域

近年来,形状记忆合金优越的性能引起了工程建筑领域学者的关注,利用 SMA 的阻尼性能和形状记忆特性,可以有效提高复合材料的强度、减振和自愈能力。减震器通常安装在桥梁和承重柱之间,或建筑物地基和水平面之间,作为一个能量耗散机制减少地震震动的影响。Sawaguchi 等^[53]基于 SMA 的双程形状记忆效应将 SMA 应用于地震减震器,并对 Fe-Mn-Si 基 SMA 减震器进行低周疲劳测试,结果如图 10 所示,SMA 减震器在循环过程中表现出稳定的滞后曲线,同时兼具比现有钢制减震器更长的疲劳寿命。

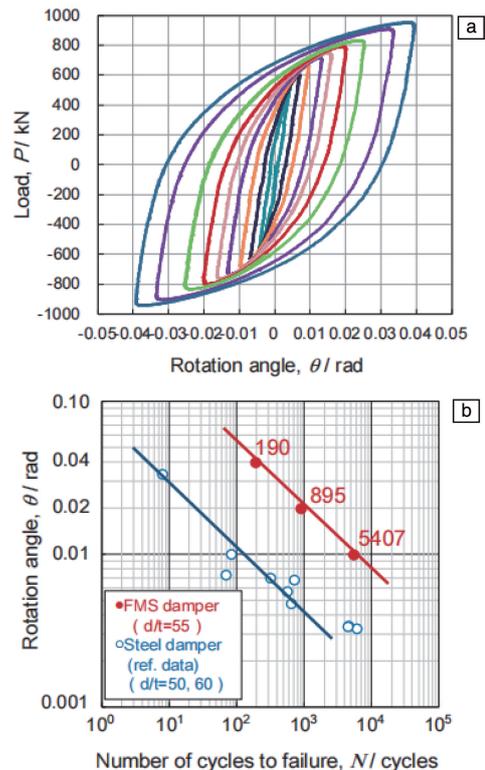


图 10 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金动态加载测试结果^[53]: (a) 载荷与旋转角的关系, (b) 低周疲劳寿命

Fig. 10 Fe-Mn-Si based SMA dynamic load testing results^[53]: (a) relationship between load and rotation angle, (b) low-cycle fatigue characteristics

混凝土是现代社会高层建筑、桥梁等基础设施的常用材料，大量震害研究表明，混凝土柱因延性不足而容易在地震作用下发生脆性破坏。在混凝土中嵌入 SMA 钢筋或纤维结构，能够有效提高混凝土结构的稳定性，图 11 为 SMA 增强混凝土结构示意图。Michels 等^[54]将 Fe 基 SMA 埋入混凝土梁中，在抗压试验与现场应用中混凝土梁均未发生破裂，即使在失效时 SMA 仍然提供了巨大的加固增韧作用，裂纹范围缩小近 40%。有研究表明^[55]，在受压时，SMA 可以将混凝土梁拉伸区域中的拉应力转化为压缩应力，使混凝土结构中的裂缝闭合，实现混凝土梁的损伤修复。



图 11 形状记忆合金增强混凝土的结构示意图

Fig. 11 Schematic diagram of SMA reinforced concrete structure

此外，对混凝土进行探伤监测可以预测材料的失效，因此有学者提出通过测量埋入的 SMA 的电阻变化实现损伤实时监测，这一构想可能成为 SMA 在工程建筑领域的未来研究热点。需要注意的是，许多学者在研究过程中忽视了服役条件的影响，例如减震器在地下环境中的腐蚀行为等，因此今后的研究中有必要考虑服役条件对材料性能破坏的评估。

4.3 医疗领域

Ni-Ti 基 SMA 具有良好的生物相容性和优异的形状记忆能力，在医用支架领域受到广泛的关注，早在 1983 年就有关于镍钛记忆合金作为植入支架的临床应用报道。目前，Ni-Ti 基 SMA 已广泛应用于骨科、心血管、口腔等临床领域，其产品包括：正畸弓丝、脊柱矫形棒、人工关节、介入支架等。临床上对肋骨骨折的治疗方式有加压包扎、支架固定等，传统的固定器存在矫正压力过大、断骨复位稳定性差等问题，而 SMA 固定器可在植入后的人体温度环境中恢复原形状，具有复位稳定、手术时间短、患者痛苦小等诸多优点。NiTi 伪弹性正畸弓丝能够在较大的应变下提供几乎恒定的较小应力，避免牙齿矫正过程因外力过大产生的不适感。相比于不锈钢弓丝，Ni-Ti 基 SMA 弓丝可以极大降低医生的操作难度和患者的痛苦，因此目前临床使用的口腔正畸弓丝已几乎全部为 NiTi 合金弓丝。此外，对形状记忆合金进行表面处理可以提高合金表面的生物活性，王海瑞^[56]通过微弧氧化在 NiTi 合金表面制备了 TiO₂ 微孔薄膜，在不损害材料力学性能和形状记忆功能的基础上，极大提高了 NiTi 合金诱导磷灰石的沉积能力与成骨细胞的增殖能力。

4.4 智能仿生领域

大量研究表明，传统的刚性机器人灵活性较差，限制了机器人在某些复杂环境的应用，开发软体机器人有利于机器人行业的快速发展。软体机器人常用的驱动方式可分为压缩空气驱动、电活性聚合物驱动和形状记忆合金驱动 3 种，其中依靠形状记忆合金驱动具有较好的稳定性。Han 等^[57]的研究表明，将 SMA 线编织成可变形框架后嵌入到软结构中，构建智能软复合材料，可以实现更复杂的驱动。Villanueva 等^[58]将伞状软硅胶包裹在 SMA 外层，设计了一种仿生水母，利用 SMA 的形状变化带动伞状软硅胶获得运动动力，仿生水母的运动能力可达 0.19 s⁻¹，接近天然水母 0.25 s⁻¹。中国科学技术大学董二宝团队^[59]利用 3D 打印技术构建软体组织，内嵌 SMA 弹簧作为运动驱动器，设计了一种仿生海星软体机器人，该机器人可以轻松跨过高度为自身 2 倍的障碍物。基于此研究，Zhang 等^[60]又基于 SMA 弹簧设计了一种具有 4 个驱动单元的柔性机械手，通过控制各驱动单元中 SMA 弹簧的通断电，实现机械手的弯曲并成功完成抓取任务，如图 12 所示。作为智能材料实现微型机器人的案例之一，Kim 等^[61]利用聚焦离子束 (focused ion beam, FIB) 将 SMA 线铣削为如图 13 所示的以菱形框架连接的微型机械结构，在光热驱动的作用下，该机械结构可通过 SMA 合金的伸缩实现连续爬行运动。

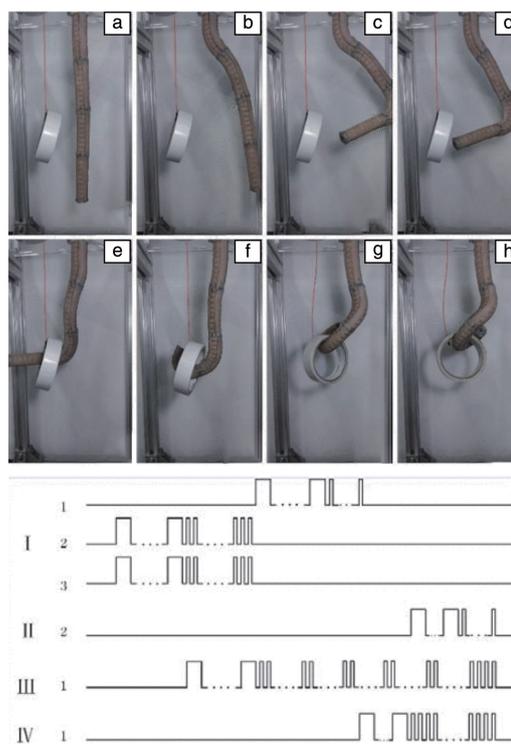
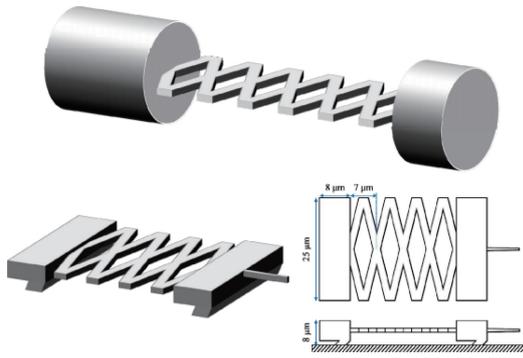


图 12 形状记忆合金柔性机械手抓取动作^[60]

Fig. 12 Grasping action of SMA soft manipulator arm^[60]

图 13 微型形状记忆合金机器人设计图^[61]Fig. 13 Design drawing of micro shape memory alloy robot^[61]

此外, 还有诸多基于 SMA 驱动的仿生毛虫、仿生鱼鳍、仿生章鱼触角等, 尽管 SMA 在软体机器人领域的应用前景广阔, 但想要取得更大的进展, 仍需解决 SMA 作为驱动装置存在的驱动频率低(一般小于 12 Hz)和能量传递效率低等问题。

5 结 语

随着产业智能化新范式的发展, 各行业对智能材料的需求逐渐增大。作为智能材料的代表之一, 形状记忆合金已经在多个领域表现出良好的应用价值, 但仍存在诸多需要解决的问题。① 制备成本较高。形状记忆合金对成分及工艺的要求很高, 这在一定程度上提高了形状记忆合金生产成本, 也限制了其广泛应用。② 存在技术壁垒。目前性能相对稳定的形状记忆合金种类有限, 对于一些智能制造领域用形状记忆合金的开发依然滞后, 比如现在用作智能驱动领域的形状记忆合金存在驱动频率低、能量转化效率不稳定等问题。③ 亟待开发用于苛刻条件下的高性能形状记忆合金。当服役于极端环境时, 形状记忆合金往往会暴露出相变温度不足、形状记忆效应不稳定等致命缺陷。例如, 添加 Zr, Hf, Pd 等元素可获得相变温度 400 °C 左右的三元 NiTi 合金, 但合金元素的加入往往会使得材料的加工脆性增大, 严重限制了其生产应用。此外, 用于航空航天领域的轻质形状记忆合金、服役于太空环境的超低温形状记忆合金、用于心血管支架的微型形状记忆合金、复合形状记忆材料以及利用激光增材技术实现形状记忆合金形状复杂化等都是形状记忆合金未来的发展方向。

近些年, 高熵形状记忆合金因其优异的力学性能和形状记忆功能成为未来极具应用潜力的智能材料, 其主要优势表现在以下几个方面。① 力学性能优异。高熵合金的高熵效应使其兼具高的强度和塑性。② 相变温度高, 热滞范围大。晶格严重畸变效应、延迟扩散效应已被证明可以有效抑制高温软化行为, 相比于普通二元形

状记忆合金, 高熵形状记忆合金具有更高的相变温度和更宽的热滞范围, 是目前最有希望实现超高温形状记忆的途径之一。③ 开发空间大。目前高熵形状记忆合金种类较少, 相关研究仍集中于 Firstov 提出的 $A_{50}B_{50}$ 成分体系, 特别是 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCoCu})_{50}$ 体系研究较多。鉴于高熵合金的高熵效应与鸡尾酒效应, 设计开发新型高熵形状记忆合金具有很大的空间。④ 有望取得理论突破。高熵记忆合金相比于传统记忆合金, 其结构复杂, 相关理论不能简单套用, 目前针对高熵形状记忆合金相关的理论研究依然较少, 高熵形状记忆合金的性能只能通过实验验证, 特别是有关合金的设计依据、影响形状记忆特性因素等方面的研究缺失, 一旦取得理论突破, 将会带来高熵形状记忆合金飞跃式发展。可以预见, 高熵形状记忆合金具有极大的研究价值与发展潜力, 对高熵形状记忆合金的深入研究有望突破形状记忆合金的发展瓶颈, 开发新一代高性能智能材料。

参考文献 References

- [1] ÖLANDER A. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1932, 54: 3819–3833.
- [2] ULLAKKO K, HUANG J K, KANTNER C, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1996, 69: 1966–1968.
- [3] MENG X L, CAI W, WANG L M, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2001, 45(10): 1177–1182.
- [4] MENG X L, CAI W, LAU K T, *et al.* *Intermetallics*[J], 2004, 13(2): 197–201.
- [5] PRASHER M, SEN D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 615(5): 469–474.
- [6] SURESH K S, KIM D I, BHAUMIK S K, *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 44: 18–25.
- [7] YI X, GAO W, MENG X, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 705(25): 98–104.
- [8] FAN X M, SUN S Y, TONG Y X, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 779(30): 212–218.
- [9] KARAKOC O, ATLI K C, EVIRGEN A, *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2020, 794(9): 139857.
- [10] RAMAIAH K V, SAIKRISHNA C N, GOUTHAMA, *et al.* *Material & Design*[J], 2014, 56: 78–83.
- [11] REHMAN S U, KHAN M, KHAN A N, *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 619(1): 171–179.
- [12] FIRSTOV G S, HUMBEECK J V, KOVAL Y N. *Materials & Science Engineering A*[J], 2004, 378(1–2): 2–10.
- [13] ZHANG F X, ZHENG L J, WANG Y, *et al.* *Intermetallics*[J], 2019, 112: 106548–106548.
- [14] ZHANG F X, ZHENG L J, WANG F F, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 735: 2453–2461.
- [15] JÜRGEN M H, ELVIRA K, ALEXANDER P, *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2017, 32: 4287–4295.

- [16] SUN B, MENG X L, GAO Z Y, *et al.* *Materials Science Engineering A*[J], 2018, 742: 590–596.
- [17] JIANG C B, YOUSAF M, DENG L F, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 2779–2785.
- [18] AYDOGDU Y, TURABIA S, BODDETI B, *et al.* *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*[J], 2021, 143: 127–137.
- [19] LI Y Y, YAO X Y, CAO S, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 149: 117–120.
- [20] DRUKER A V, PEROTTI A, ESQUIVEL I, *et al.* *Procedia Materials Science*[J], 2015, 8: 878–885.
- [21] EHARA H, NOTOMI M. *Transactions of Japan Society of Spring Engineers*[J], 2019, 2019(64): 9–14.
- [22] TASAKI W, SAWAGUCHI T, TSUCHIYA K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 797: 529–536.
- [23] LU X L, SU D X, CHEN F, *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(English Letters)*[J], 2015, 28: 243–248.
- [24] SAITO T, KAPUSTIA C, TAKASAKI A. *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 592: 88–94.
- [25] DOGAN A, ARSLAN H. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*[J], 2011, 109: 933–938.
- [26] XU Z G, MICHAEL A H, CAO P. *Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 630: 116–124.
- [27] PRICOP B, SÖYLER U, COMČNECI R I, *et al.* *Physics Procedia*[J], 2010, 10: 125–131.
- [28] ZHANG B C, CHEN J, CODDET C. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2013, 29: 863–867.
- [29] LU H Z, YANG C, LUO X, *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2019, 763: 138166–138166.
- [30] 姜沐池, 任德春, 赵晓彧, 等. *稀有金属材料与工程*[J], 2023, 52(4): 1455–1463.
- JIANG M C, REN D C, ZHAO X Y, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(4): 1455–1463.
- [31] ARABI-HASHEMI A, LEE W J, LEINENBACH C. *Materials & Design*[J], 2017, 139: 258–268.
- [32] GUO S, NG C, LU J, *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 103505.
- [33] FIRSTOV G, KOVAL Y, HUMBEECK J V, *et al.* *Material Science Foundations*[J], 2015, 81–82: 207–231.
- [34] FIRSTOV G S, KOSORUKOVA T A, KOVAL Y N, *et al.* *Materials Today: Proceedings*[J], 2015, 2: 499–504.
- [35] FIRSTOV G S, KOSORUKOVA T A, YU N K, *et al.* *Shape Memory and Superelasticity*[J], 2015, 1: 400–407.
- [36] LI S H, CONG D Y, CHEN Z, *et al.* *Materials Research Letters*[J], 2021, 9: 263–268.
- [37] YOKO Y. *Metals*[J], 2020, 10: 1531–1531.
- [38] PIORUNEK D, OLUWABI O, FRENZEL J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 857: 157467.
- [39] MATSUDA H, SATO H, SHIMOJO M, *et al.* *Materials Transactions*[J], 2019, 60: 2282–2291.
- [40] LEE J I, TSUCHIYA K, TASAKI W, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2019, 9: 13140.
- [41] CHANG S H, LIN P T, TSAI C W. *Scientific Reports*[J], 2019, 9(1): 19598.
- [42] 李斌强, 王亮, 姚龙辉, 等. *稀有金属材料与工程*[J], 2021, 50(6): 2208–2214.
- LI B Q, WANG L, YAO L H, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(6): 2208–2214.
- [43] CHANG S H, KAO W P, HSIAO K Y, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 14: 1235–1242.
- [44] HASHIMOTO N, AL-ZAIN Y, YAMAMOTO A, *et al.* *Materials Letters*[J], 2021, 287: 129286.
- [45] CHEN C H, CHEN Y J. *Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 185–189.
- [46] LEE H C, CHEN Y J, CHEN C H. *Entropy*[J], 2019, 21: 1027–1027.
- [47] YAACOUB J, ABUZAIID W, BRENNE F, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 186: 43–47.
- [48] YAMABE-MITARAI Y, OHL B, BOGDANOWICZ K, *et al.* *Shape Memory Superelasticity*[J], 2020, 6: 170–180.
- [49] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, *et al.* *Nature*[J], 2016, 534(7606): 227–230.
- [50] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, *et al.* *Science*[J], 2018, 362(6417): 933–937.
- [51] HINTE C, BARIENTI K, STEINBRÜCKER J, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 186: 132–135.
- [52] SIMIRIOTIS N, FRAGIADAKIS M, ROUCHON J F, *et al.* *Computers Structures*[J], 2021, 244: 106434.
- [53] SAWAGUCHI T, MARUYAMA T, OTSUKA H, *et al.* *Materials Transactions*[J], 2016, 57: 283–293.
- [54] MICHELS J, SHAHVERDI M, CZADERSKI C. *Structural Concrete*[J], 2017, 19(3): 876–891.
- [55] ALANEME K K, OKOTETE E A, ANAELE J U. *Journal of Building Engineering*[J], 2018, 22: 22–32.
- [56] 王海瑞. 医用 NiTi 合金表面 TiO₂ 膜层的制备及生物活性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- WANG H R. *Preparation and Bioactivity of Titania Coatings on Medical NiTi Alloy*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [57] HAN M W, RODRIGUE H, CHO S, *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2016, 86: 285–298.
- [58] VILLANUEVA A, SMITH C, PRIYA S. *Bioinspiration Biomimetics*[J], 2011, 6: 036004.
- [59] MAO S X, DONG E, JIN H, *et al.* *Journal of Bionic Engineering*[J], 2014, 11: 400–411.
- [60] ZHANG L, XU M, YANG H. *Research on Soft Manipulator Actuated by Shape Memory Alloy (SMA) Springs*[C]// 2017 IEEE International Conference on Real-time Computing and Robotics (RCAR). IEEE, 2018.
- [61] KIM M, LEE H, LEE K, *et al.* *Fabrication of Shape Memory Alloy Based Micro Robot by Using Focused Ion Beam Milling Process and Actuation Using Ultraviolet Laser*[C]//[s.n.], 2018. DOI: 10.1117/12.2320943.