

高熵形状记忆合金的研究进展

李斌强, 王亮, 姚龙辉, 崔然, 骆良顺, 陈瑞润, 苏彦庆, 郭景杰, 傅恒志

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院 金属精密热加工国防科技重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 高熵形状记忆合金是在等原子比 NiTi 合金的基础上, 结合高熵合金的概念, 逐渐发展起来的一种新型高温形状记忆合金。近年来, 已开发出了综合性能优异的(TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ 系和(TiZrHf)₅₀(NiCuPd)₅₀ 系高熵形状记忆合金, 引起了广泛的关注和研究兴趣。本文从物相组成、微观组织、马氏体相变行为、形状记忆效应和超弹性等角度出发, 综述了高熵形状记忆合金的研究进展, 并对高熵形状记忆合金未来的研究重点进行了展望。

关键词: 高熵形状记忆合金; 微观组织; 马氏体相变; 形状记忆效应; 超弹性

中图分类号: TG139+.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2208-07

NiTi 形状记忆合金因其良好的力学性能、功能特性、阻尼性能及生物相容性, 被广泛地应用于航空航天及生物医疗等领域^[1-3]。然而, NiTi 形状记忆合金的相变温度通常低于 100 °C, 这极大地限制了它在高温服役环境下的应用。因此, 诸多学者通过添加第 3 组元(如 Zr、Nb、Hf、Cu、Pd、Pt、Au、Ru 等)来提高 NiTi 形状记忆合金的相变温度^[4-6]。虽然通过调节第 3 组元的成分, 可以获得较高的相变温度(>100 °C), 但 Ni-Ti-Zr、Ni-Ti-Hf、Ni-Ti-Nb 等合金的加工成形能力差、脆性大, 很难制备成型材^[7-9]; 而 Pd、Pt、Au 等合金元素价格昂贵、含量较高, 极大地提升了合金成本, 很难推广应用^[10-12]。因此, 高温形状记忆合金的体系设计要在保证合金成本的基础上, 应尽量获得较高的相变温度、良好的形状记忆效应和优异的力学性能。

乌克兰国家科学院金属物理研究所的 Firstov 等人^[13-15]另辟蹊径, 根据等原子比 NiTi 形状记忆合金典型的 B2 奥氏体和 B19' 马氏体组织特征及第 3 组元的电子结构特征, 在构型熵的基础上, 于 2015 年提出了高熵形状记忆合金的概念, 旨在开发出一种综合性能优异的新型高温形状记忆合金。如图 1 所示, Firstov 将组成高熵形状记忆合金的元素划分为 A 型(Ti、Zr、Hf、Nb、Ta)和 B 型(Ni、Co、Cu、Ru、Rh、Pd、Pt、Au), 设计了 A₅₀B₅₀ 的合金体系, 并将 A 型元素和 B 型元素分别按等摩尔比或近等摩尔比混合, 采用电弧熔炼的方法成功制备出了具有单相组织和形状记忆效应的(TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ 高熵合金, 且该合金的马氏体相变起始温度(T_{M_s})为 157 °C, 与 Ti-Ta 基高温形

状记忆合金的相变温度相当^[14]。

自 Firstov 提出并制备出(TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ 系高熵形状记忆合金以来, 很多研究者的目光转向了这种全新的高温形状记忆合金, 并将(TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ 合金称为“Firstov 合金”。此外, 在“Firstov 合金”的基础上, 借助高熵合金的设计理念, 已开发出了较多的高熵形状记忆合金体系, 并重点研究了其微观组织与功能特性之间的关系。因此, 本研究将围绕高熵形状记忆合金在组分设计、物相组成、微观组织演变、相变特性、力学性能、形状记忆效应和超弹性等方面的研究现状进行简要评述。

1 物相及微观组织

Firstov 在单相(TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ 高熵形状记忆合金的基础上, 分析了 Ni、Co、Cu 对(TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ 系合金物相组成的影响, 发现 Co 的存在会促进或稳定合金中的 B2 相, 而抑制 B19' 相

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

图 1 构成高熵形状记忆合金的化学元素在元素周期表中的位置

Fig.1 Position of chemical elements constituting high entropy shape memory alloys in the periodic table of elements

收稿日期: 2020-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(51871075)

作者简介: 李斌强, 男, 1994 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: libq94@163.com

的形成^[15]。此外, 台湾清华大学的 Tsai 等人^[16]研究了 Cu 含量的变化对无 Co 高熵形状记忆合金 (TiZrHf)₅₀Ni_{50-x}Cu_x 物相的影响。结果表明, 随着 Cu 含量的增加, (TiZrHf)₅₀Ni_{50-x}Cu_x 合金物相由单相的 B19' 转变为双相的 B2+B19', 即 Cu 元素可促进该合金中 B2 相的形成, 而对单斜 B19' 相晶格常数的影响不大; 并通过原位高温 X 射线衍射仪检测了不同温度状态下 (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Cu₂₅ 合金物相的变化, 发现当温度达到 200 °C 时, 在衍射角约为 40.2° 的位置出现了 B2 奥氏体相的 [110] 衍射峰, 且该衍射峰的强度随温度的升高而增加, 这是因为 (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Cu₂₅ 合金在 200~400 °C 的范围内发生了 B19'→B2 的奥氏体相变, 具体结果如图 2 所示。然而, 国立台湾大学的 Chen 等人^[17]在 Co 含量为 10% (原子分数) 的 (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ 合金中同时检测到了 B2 相和

B19' 相, 与 Firstov 和 Tsai 的结果相比, 体心立方结构 B2 相的晶格出现了轻微的收缩, 而单斜结构 B19' 相的晶体学常数变化不大, 详细的晶格参数结果见表 1。

除了 (TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ 系高熵形状记忆合金外, 德国波鸿鲁尔大学的 Piorunek 等人^[18]和北京科技大学的吕昭平等^[19]分别开发了具有 B2+B19' 双相组织的 (TiZrHf)₅₀(NiCuPd)₅₀ 系和 B2 单相固溶体的 (TiTaNb)₅₀(NiCoFe)₅₀ 及 (TiZr)₅₀(FeNi)₅₀ 高熵形状记忆合金。虽然不同体系的高熵形状记忆合金因组成元素的差异而存在合金物相上的不同, 但目前已报道的所有铸态高熵形状记忆合金的微观组织均由枝晶和枝晶间的金属间化合物组成^[16-19]。德国波鸿鲁尔大学的 Piorunek 等人^[18]从 Ni 和 Ti 的组分当量及分配系数出发, 系统地分析了 (TiZrHf)₅₀(NiCuPd)₅₀ 系高熵形状记忆合金组元与微观组织之间的关系, 发现合金的微观

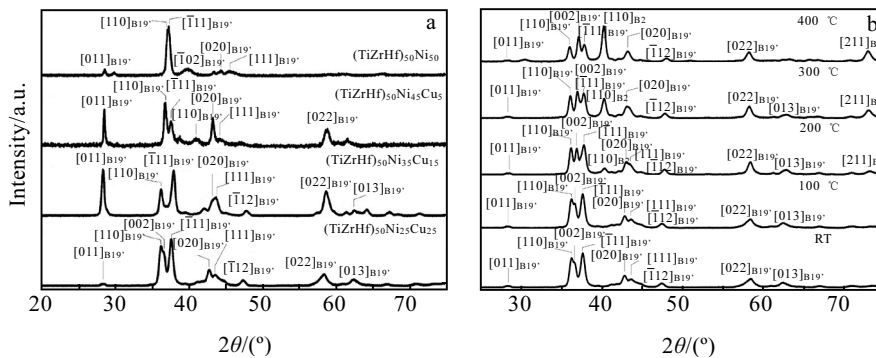


图 2 (TiZrHf)₅₀(NiCu)₅₀ 高熵形状记忆合金的 X 射线衍射图谱^[16]

Fig.2 XRD patterns of (TiZrHf)₅₀(NiCu)₅₀ high entropy shape memory alloys at room temperature (a) and (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Cu₂₅ at different temperatures (b)^[16]

表 1 (TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ 和 (TiZrHf)₅₀(NiCu)₅₀ 系高熵形状记忆合金的物相及晶格参数

Table 1 Phases and lattice parameters of (TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ and (TiZrHf)₅₀(NiCu)₅₀ high entropy shape memory alloys^[15-17]

Alloy	Elements content of high entropy shape memory alloys/at%						Phase	Lattice parameters/×0.1 nm		References
	Ti	Zr	Hf	Ni	Co	Cu		B2	B19'	
(TiZrHf) ₅₀ (NiCoCu) ₅₀	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	B2	3.159	-	[15, 17]
	16.67	16.67	16.67	0	25	25	B2	3.156	-	
	16.67	16.67	16.67	25	0	25	B2+B19'	3.167	a=3.155, b=4.167, c=4.967, β=100.95°	
	16.67	16.67	16.67	25	25	0	B2	3.150	-	
	16.67	16.67	16.67	25	10	15	B2+B19'	3.146	a=3.135, b=4.128, c=4.975, β=102.5°	
(TiZrHf) ₅₀ (NiCu) ₅₀	16.67	16.67	16.67	50	0	0	B19'	-	a=3.146, b=4.086, c=5.061, β=107.06°	[16]
	16.67	16.67	16.67	45	0	5	B19'	-	a=3.167, b=4.110, c=5.054, β=104.95°	
	16.67	16.67	16.67	35	0	15	B19'	-	a=3.159, b=4.118, c=4.947, β=102.75°	
	16.67	16.67	16.67	25	0	25	B2+B19'	3.166	a=3.172, b=4.138, c=5.007, β=102.65°	

组织因组元间不同的分配系数呈现出化学上的不均匀性,但凝固过程中组元间的再分配稳定了各元素在 B2 亚晶格中的偏好位置,利于该合金均匀地转变为马氏体。另外,德国汉诺威大学的 Hinte 等人^[20]在铸态的 (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ 高熵形状记忆合金中发现了尺寸约为 50 nm、弥散分布在枝晶间的点状颗粒和均匀分布在枝晶内部的纳米尺度析出相,如图 3a 所示;且经过三点弯曲测试后,在该合金的断裂表面上观察到了图 3b 所示的环形线,它们之间的间距约为 30 nm、自身的宽度约为 20 nm,这表明合金中纳米尺度的析出相并没有沿着外加载荷的方向变形,而是结合在一起形成了同心环。

2 相变温度

形状记忆合金通过马氏体(M)与奥氏体(A)之间的非扩散型热弹性马氏体相变来实现形状记忆功能,而合金组分、物相和微观组织形态对其相变温度有着很大的影响^[21-25]。表 2 总结了典型 Ni₅₀Ti₅₀ 合金及高熵形状记忆合金中马氏体相变的热力学参数,包括马氏体相变开始温度(T_{Ms})、峰值温度(T_{Mp})、结束温度(T_{Mf}),逆马氏体相变开始温度(T_{As})、峰值温度(T_{Ap})、结束温

度(T_{Af}),热滞后(ΔT),马氏体相变和逆马氏体相变的潜热(Q^{A-M} 、 Q^{M-A})及能量损失(E_d)。从表 2 可以发现,

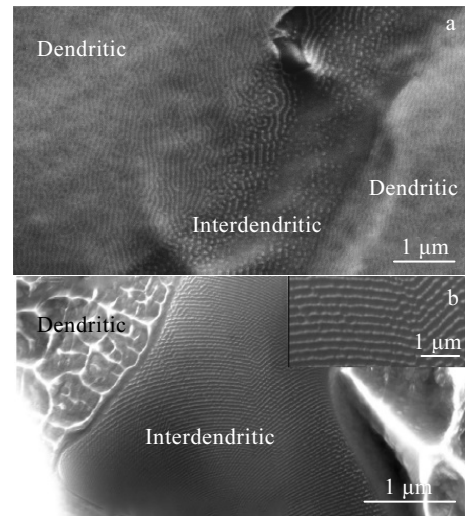


图 3 (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ 高熵形状记忆合金不同状态下的微观组织

Fig.3 Microstructures of (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ high entropy shape memory alloy in the different states: (a) as-casted and (b) the fracture surface after 3-point bending^[20]

表 2 典型 Ni₅₀Ti₅₀ 合金及不同高熵形状记忆合金的相变特征

Table 2 Phase transformation characterization of typical Ni₅₀Ti₅₀ and different high entropy shape memory alloys^[14, 16-18, 26]

Alloy	Phase transformation temperature/K						Latent heat/J·g ⁻¹			$\Delta T/K$	References
	T_{Mf}	T_{Mp}	T_{Ms}	T_{As}	T_{Ap}	T_{Af}	Q^{M-A}	Q^{A-M}	E_d		
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Co ₁₀ Cu ₁₅	373	-	430	423	-	488	11.11	12.89	1.78	55	
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Co ₅ Cu ₂₀	405	-	454	462	-	532	10.3	11.28	0.98	68	
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₀ Co ₅ Cu ₂₅	259	-	376	319	-	451	8.678	9.798	1.12	68	[14]
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₀ Co ₁₀ Cu ₂₀	200	-	263	240	-	317	6.623	7.153	0.53	47	
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅	385	-	500	458	-	611	3.47	5.25	1.78	92	
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₅₀	512	-	591	719	-	795	-	-	-	204	
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₄₅ Cu ₅	328	-	482	633	-	743	-	-	-	261	[16]
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₃₅ Cu ₁₅	219	-	328	375	-	501	-	-	-	173	
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅	165	-	197	243	-	289	-	-	-	92	
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Co ₁₀ Cu ₁₅	193	273	309	250	314	344	9.2	9.4	-	41	[17]
Ni ₅₀ Ti ₅₀	322	339	358	357	383	389	30.9	32.4	-	44	
Ni ₅₀ Ti ₂₅ Hf ₂₅	644	677	697	689	705	714	31.8	31.9	-	28	
Ni ₂₅ Cu ₂₅ Ti ₂₅ Hf ₂₅	298	309	317	332	347	355	12	11.8	-	38	[18]
Ni ₂₅ Cu ₂₅ (TiZrHf) ₅₀	410	433	448	458	479	494	14.9	14.6	-	46	
(NiCuPd) ₅₀ (TiZrHf) ₅₀	304	326	333	335	364	375	9.4	8.2	-	38	
2 h-solutionized (TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Co ₁₀ Cu ₁₅	229	-	265	260	-	304	-	-	-	-	
6 h-solutionized (TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Co ₁₀ Cu ₁₅	215	-	239	248	-	286	-	-	-	-	[26]
2 h-solutionized+aged (TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Co ₁₀ Cu ₁₅	205	-	225	235	-	269	-	-	-	-	

Note: In reference [14], $\Delta T=[A_s+(A_f-A_s)/2]-[M_f+(M_s-M_f)/2]$, $E_d=Q^{A-M}-Q^{M-A}$; in reference [16, 18], $\Delta T=T_{Af}-T_{Ms}$; however, in reference [17], $\Delta T=T_{Ap}-T_{Mp}$

大多数高熵形状记忆合金具有与 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金相当的马氏体相变温度(T_{Ms}), 且 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金的马氏体相变温度达到了 719 K。另外, 与 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金相比, 高熵形状记忆合金具有相对较大的热滞后, 在 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$ 合金中高达 261 K, 表现出明显的宽滞后特性, 是一种潜在的宽滞后型高温形状记忆合金。然而, 美国伊利诺伊大学香槟分校的 Yaacoub 等人^[26]在热处理态的 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 合金中发现其相变温度随固溶时间和时效时间的延长而降低, 但他们并未解释 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 高熵形状记忆合金中相变温度大幅度衰减的原因。

在近/等原子比 NiTi 合金基础上提出的高熵形状记忆合金具有高熵合金典型的高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应和“鸡尾酒”效应, 且原子尺寸差与价电子浓度对高熵形状记忆合金的物相组成、微观组织和相变温度有着显著的影响^[18, 27-30]。在德国波鸿鲁尔大学 Piorunek 等人^[18]和新加坡南洋理工大学 Zarinejad 等人^[30]的研究基础上, 总结了不同形状记忆合金价电子浓度与马氏体相变温度(T_{Ms})之间的关系, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以发现, 在 Zarinejad 等人^[30]统计结果的 95%置信区间内, 价电子浓度与马氏体相变温度成反比; 而在高熵形状记忆合金中出现了反常现象, $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Hf}_{25}$ 和 $(\text{NiCuPd})_{50}(\text{TiZrHf})_{50}$ 具有相对较低的价电子浓度和马氏体相变温度, 这可能是因为 Cu 和 Pd 的添加加速了 B19'相的失稳, 从而导致了合金相变温度的降低。此外, Firstov 等人^[31]结合第一性原理计算和 XRD 精修的方法, 发现 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCoCu})_{50}$ 高熵形状记忆合金中存在着 2 类原子间的相互作用(A-B 和 B-B, A=Ti, Zr, Hf, B=Ni,

Co, Cu), 改变了 B2 相的晶体结构, 使得合金朝着马氏体方向转变, 降低了高熵形状记忆合金的马氏体相变温度。

3 功能特性

形状记忆合金的形状记忆效应及超弹性与合金马氏体相变过程中热和力双重作用的影响密不可分^[32-35]。在没有外加载荷的热循环下, 为了使体系能量最小化, 高对称性的奥氏体通过晶格剪切和自协调马氏体的形式转变为低对称性的马氏体, 而不发生形状的改变, 形成自协调马氏体或孪晶马氏体; 然而, 当合金在外力作用下冷却或在马氏体状态下变形时, 应力诱发的马氏体变体会破坏自协调马氏体结构, 形成非孪晶马氏体, 从而影响形状记忆合金的马氏体相变温度和可回复弹性应变^[36-38]。国立台湾大学的 Chen 等人^[17]在固定应力的热循环过程中发现, 随着应力的增加, 1000 °C 固溶处理 2 h 的 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 高熵形状记忆合金的 T_{Ms} 和 T_{As} 的上升率分别为 18.9 和 8.7 MPa/°C, 而 T_{Ms} 一直大于 T_{As} , 但回复应变在应力为 650 MPa 时仍然保持在 4.8%左右。

结合图 5 所示的应力与相变温度关系可知, 当外界加载的应力小于诱发马氏体相变的临界应力时, $T_{Ms} < T_{As}$, 即发生 Class-I 型的热弹性马氏体相变; 反之, 当 $T_{Ms} > T_{As}$ 时, 转变为 Class-II 型的热弹性马氏体相变。在热力循环过程中, 随着应力增加而发生马氏体相变类型的转变, 主要归因于高弹性能的储存^[39]。如式(1)中, ΔG_{ch}^{A-M} 、 ΔG_{el}^{A-M} 和 ΔG_{diss}^{A-M} 分别是马氏体相变储存的弹性能、马氏体相变弹性能和损耗的能量, 在逆马氏体相变过程中满足式(2)的关系。因此, 相变温度 T_{Ms} 和 T_{As} 可由式(3)和式(4)确定。

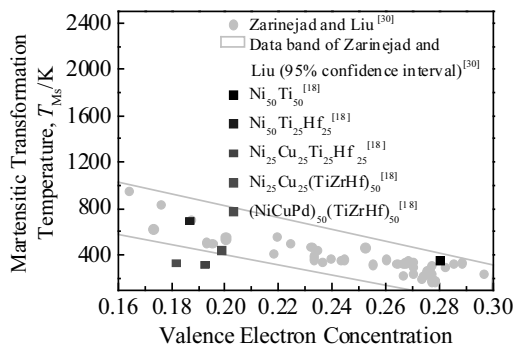


图 4 不同形状记忆合金马氏体相变温度与价电子浓度的相关性

Fig.4 Correlation between martensitic transformation temperature and valence electron concentration for different shape memory alloys

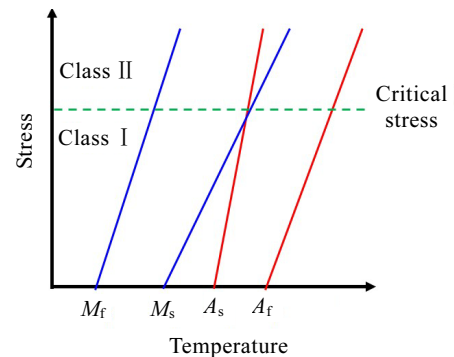


图 5 形状记忆合金中应力与相变温度的关系示意图

Fig.5 Schematic diagram of the relationship between stress and phase transformation temperature in shape memory alloys

$$-\Delta G_{ch}^{A-M} + \Delta G_{el}^{A-M} + \Delta G_{diss}^{A-M} = 0 \quad (1)$$

$$-\Delta G_{ch}^{M-A} - \Delta G_{el}^{M-A} + \Delta G_{diss}^{M-A} = 0 \quad (2)$$

$$T_{Ms} = T_0 - \frac{\Delta G_{el}^n}{|\Delta S|} - \frac{\Delta G_{diss}}{|\Delta S|} \quad (3)$$

$$T_{As} = T_0 - \frac{\Delta G_{el}^p}{|\Delta S|} + \frac{\Delta G_{diss}}{|\Delta S|} \quad (4)$$

其中： T_0 、 ΔG_{el}^n 、 ΔG_{el}^p 、 ΔG_{diss} 和 ΔS 分别是平衡温度、马氏体相变的形核弹性能、马氏体相变的扩展弹性能、损耗的能量和熵变，可根据式(5)~(9)计算确定。

$$T_0 = \frac{T_{Ms} + T_{Af}}{2} \quad (5)$$

$$|\Delta G_{el}^n| = (T_0 \cdot \Delta S) - (T_{Ms} + T_{Af}) \cdot \frac{\Delta S}{2} \quad (6)$$

$$|\Delta G_{el}^p| = (T_{Ms} - T_{Mf}) \cdot |\Delta S| \quad (7)$$

$$\Delta G_{diss} = \frac{T_{Af} - T_{Ms}}{2} \cdot \Delta S \quad (8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0} \quad (9)$$

基于式(1)~(9)所述的热力学计算，结合式(10)

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i) \quad (10)$$

中高熵合金形成固溶体时摩尔位形熵的定义，可分析高熵形状记忆合金中不同的熵效应对马氏体相变和功能特性的影响。其中， $R=8.314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ ，为气体常数， c_i 为余 i 种元素在合金中的原子比，且 $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ 。

此外，Piorunek 等人^[18]在研究 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCuPd})_{50}$ 高熵合金的形状记忆效应时，采用式(11)中的晶格参数估算法。

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\Delta l}{l_0} \approx \frac{a \sin \gamma}{c} \quad (11)$$

式中， l_0 为晶胞初始长度， Δl 为晶胞长度的变化量， a 、 c 为晶格常数， γ 为晶格剪切角。计算得到 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCuPd})_{50}$ 合金的理论回复应变高达 14.9%。虽然该方法忽略了微观组织、析出相及晶体取向等因素对形状记忆效应的影响，但在分析高熵形状记忆合金中复杂的晶体特征与功能特性之间的关系时，仍具有一定的借鉴性。

图 6 总结了不同形状记忆合金在外加应力下热循环时所产生的回复应变。从图中可以发现，当外加应力为 500 MPa 时，铸态的 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCoCu})_{50}$ 系高熵形状记忆合金与挤压态及激光选区熔化制备的 $\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{30.2}\text{Hf}_{20}$ 高温形状记忆合金有着相当的、甚至更高的回复应变^[14, 40]；当 $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ 合金经

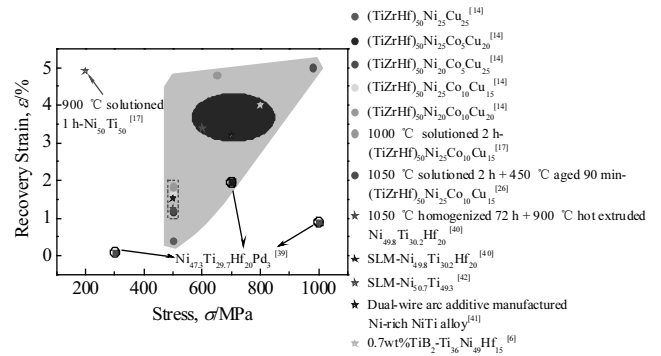


图 6 不同形状记忆合金中外加应力与回复应变之间的相关性
Fig.6 Correlation between external stress and recovery strain in different shape memory alloys

1050 °C 固溶 2 h、450 °C 时效 90 min 后，可在 980 MPa 的高应力状态下保持约 5% 的回复应变，综合性能优于 TiB_2 增强的 $\text{Ti}_{36}\text{Ni}_{49}\text{Hf}_{15}$ 高温形状记忆合金和电子束及激光增材制造的富 Ni 的 Ni-Ti 合金，且与 900 °C 固溶 1 h 的等原子比 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金相比，具有相当的回复应变，但可承受高于 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金 4.9 倍的工作载荷^[6, 17, 26, 41, 42]。此外，在铸态 $\text{Ni}_{47.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_3$ 高熵形状记忆合金中发现了超弹性与应力之间的强关联性，当外加载荷从 300 MPa 增加到 1000 MPa 时，回复应变呈先增大后减小的趋势(图 6 中用黑色圆圈表示)，在 700 MPa 时最大的回复应变为 1.95，且在 1000 MPa 的应力下热循环后，在 $\text{Ni}_{47.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_3$ 合金中发现了 0.7% 的双程形状记忆效应^[39]。

4 结语与展望

高熵形状记忆合金是在等原子比 NiTi 合金的基础上，结合高熵合金的概念，逐渐发展起来的一种新型高温形状记忆合金。从目前的研究进展来看，对于高熵形状记忆合金的研究，主要集中在物相组成、微观组织、相变温度、记忆效应和超弹性的表征及分析上，并取得了较多创新性的研究成果，开发出了综合性能优异的高温形状记忆合金，如 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCoCu})_{50}$ 系和 $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCuPd})_{50}$ 系高熵形状记忆合金。然而，在高熵形状记忆合金未来的研究进程中，还应注意以下问题：(1) 通过 CALPHAD 或机器学习等技术手段，在已有研究数据的基础上，筛选和优化合金组分，加速高熵形状记忆合金的开发，尽可能减少稀贵金属组元的含量，降低合金成本；(2) 在研究高熵形状记忆合金物相、微观组织及相变温度的过程中，应重点分析高构型熵导致的晶体结构改变对合金组织及相变温度的影响，并明晰高熵形状

记忆合金中的马氏体相变行为;(3)在功能特性的研究基础上,应着重分析高熵形状记忆合金在热力训练后的记忆效应与组织演变及马氏体相变之间的关系,并研究其功能特性的衰减行为与疲劳性能。此外,还应研究高熵形状记忆合金的切削加工性,或结合现有的先进制造技术,以实现形状记忆合金复杂构件的精密加工和精准成形。

参考文献 References

- [1] Oliveira J P, Miranda R M, Fernandes F M. *Progress in Materials Science*[J], 2017, 88: 412
- [2] Yi X Y, Gao W H, Wang H Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 736: 354
- [3] Elahinia M, Moghaddam N S, Andani M T *et al. Progress in Materials Science*[J], 2016, 83: 630
- [4] Frenzel J, Wiczorek A, Opahle I *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 90: 213
- [5] Zhang Yonghao(张永皞), Meng Yutang(孟玉堂), Fan Qichao(范啟超) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2019, 33(10): 3272
- [6] Yi Xiaoyang, Sun Bin, Gao Weihong *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 42: 113
- [7] Li Qiquan(李启泉), Li Yan(李岩), Ma Yuehui(马悦辉). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(2): 3142
- [8] Zhou Q, Hayat M D, Chen G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 744: 290
- [9] Moghaddama N S, Saghaianb S E, Amerinatanzia A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 724: 220
- [10] Khaleghi F, Tajally M, Emadoddin E *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 787: 882
- [11] Yi X Y, Wang H Z, Gao W H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 802: 181
- [12] Yamabe M Y, Arockiakumara R, Wadooda A *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2015, 2S: S517
- [13] Firstov G S, Koval Y N, Humbeek J V *et al. Materials Science Foundations*[J], 2015, 81-82: 207
- [14] Firstov G S, Kosorukova T A, Koval Y N *et al. Shape Memory and Superelasticity*[J], 2015, 1: 400
- [15] Firstov G S, Kosorukova T A, Koval Y N *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2015, 2(3): 499
- [16] Chang S H, Lin P T, Tsai C W. *Scientific Reports*[J], 2019, 9: 19598
- [17] Chen C H, Chen Y J. *Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 185
- [18] Piorunek D, Frenzel J, Jöns N *et al. Intermetallics*[J], 2020, 122: 106 792
- [19] Wu Yuan(吴渊), Zhang Yao(张垚), Zhang Fei(张飞) *et al. Chinese Patents: CN201510788841.8* (中国专利)[P]. 2015
- [20] Hinte C, Barienti K, Steinbtucken J *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 186: 132
- [21] Sun Kuishan, Yi Xiaoyang, Sun Bin *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 772: 603
- [22] Khan A S, Sehitoglu H. *Acta Materialia*[J], 2020, 186: 50
- [23] Zhang Zhongyan(张中艳), Wu Yuan(吴渊), Wang Hui(王辉) *et al. Functional Materials(功能材料)*[J], 2013, 44(15): 2152
- [24] Meng Xiaokai(孟晓凯), Zhao Chunwang(赵春旺). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2013, 27(2): 99
- [25] Deng Huaibo(邓怀波), Chen Yuhua(陈玉华), Li Shuhan(李树寒) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(12): 4119
- [26] Yaacoub J, Abuzaid W, Brenne F *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 186: 43
- [27] Tsai M Y, Yeh J W. *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107
- [28] Lv Zhaoping(吕昭平), Lei Zhifeng(雷智锋), Huang Hailong(黄海龙) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2018, 54(11): 1553
- [29] Wang Xiaopeng(王晓鹏), Kong Fantao(孔凡涛). *Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2019, 39(6): 1
- [30] Zarinejad M, Liu Y. *Advanced Functional Materials*[J], 2008, 18: 2789
- [31] Firstov G S, Timoshevskii A, Kosorukova T A *et al. MATEC Web of Conferences*[J], 2015, 33: 06006
- [32] Nnamchi P, Younes A, González S. *Intermetallics*[J], 2019, 105: 61
- [33] Zhang Xudong, Zong Hongxiang, Cui Lishan *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7: 46360
- [34] Huang Kai, Sun Qingping, Yu Chao *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 786: 139 389
- [35] Zheng Lin, He Yongjun, Moumni Z. *International Journal of Plasticity*[J], 2017, 90: 116
- [36] Li Yuanyuan(李媛媛). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- [37] Xu Zuyao(徐祖耀). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 1997, 33(1): 45
- [38] Chen Xiang(陈翔), Chen Wei(陈伟), Zhao Yang(赵洋) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2020, 56(3): 361
- [39] Acar E, Toker G P, Kurkcu H *et al. Intermetallics*[J], 2019, 111: 106 518
- [40] Elahinia M, Moghaddam N S, Amerinatanzi A *et al. Scripta*

Materialia[J], 2018, 145: 90

[42] Haberland C, Elahinia M, Walker J. *Proceedings of the ASME*

[41] Wang J, Pan Z X, Wang Y F *et al. Additive Manufacturing*[J],

2013 *Conference on Smart Materials Adaptive Structures and*

2020, 34: 101 240

Intelligent Systems[C]. Utah: ASME, 2013

Research Progress of High Entropy Shape Memory Alloys

Li Binqiang, Wang Liang, Yao Longhui, Cui Ran, Luo Liangshun, Chen Ruirun, Su Yanqing, Guo Jingjie, Fu Hengzhi

(National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: High entropy shape memory alloy is a novel type of high temperature shape memory alloy, which is developed on the basis of NiTi alloy with equal atomic ratio and the concept of high entropy alloy. In recent years, the $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCoCu})_{50}$ and $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCuPd})_{50}$ series high entropy shape memory alloys with excellent comprehensive properties were developed, which has attracted extensive attention and research interest. In this paper, the research progress of high entropy shape memory alloy was reviewed from the aspects of phase composition, microstructure, martensitic phase transformation behavior, shape memory effect and superelasticity. Simultaneously, the future investigate keynote of high entropy shape memory alloy was also prospected.

Key words: high entropy shape memory alloys; microstructure; martensitic phase transformation; shape memory effect; superelasticity

Corresponding author: Wang Liang, Ph. D., Associate Professor, National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418740, E-mail: wliang1227@hit.edu.cn