

# 高熵形状记忆合金相变行为研究现状

赵燕春<sup>1,2</sup>, 冯远飞<sup>1</sup>, 冯力<sup>1,2</sup>, 李文生<sup>1,2</sup>, 史亚鹏<sup>1</sup>, 寇生中<sup>1,2</sup>, 段望春<sup>3</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325105)

(3. 甘肃省机械工程研究院增材制造与新材料事业部, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 随着先进工程技术对形状记忆合金性能要求的不断提高, 传统形状记忆合金愈发难以满足要求, 高熵形状记忆合金应运而生, 引起了研究者的极大关注。高熵形状记忆合金相较于传统形状记忆合金具有显著提高的可回复应变、屈服强度、高温物相稳定性和超弹性等特性, 具有广阔的应用前景。本文对高熵形状记忆合金的研究现状、马氏体相变和形状记忆效应等进行了简要的论述, 并对高熵形状记忆合金目前存在的不足和未来的发展进行了展望。

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

中图分类号: TG139<sup>+</sup>.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)03-0848-08

形状记忆合金 (shape memory alloys, SMAs) 在加热或者消除应力时能够通过超弹性和形状记忆效应恢复大的变形, 由于这种独特的能力, SMAs 具有广阔的应用前景, 目前在生物医学、航空航天、传感器、阻尼器、支架、电信行业、外科器具等方面有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。20 世纪初, 美国的 Gieningerh 等<sup>[3]</sup>在 Cu-Zn 合金发现了具有马氏体相变的形状记忆效应; 1951 年, 肖恩中等<sup>[4]</sup>在用光学显微镜观察到了 Au-Cd 合金中马氏体界面随温度变化而迁移, 这是最早的关于金属形状记忆效应的报道。自形状记忆效应发现以来, 与记忆合金有关的马氏体相变、形状记忆效应、超弹性等微观变形机制的理论研究便层出不穷。常见的 SMAs 有 Fe 基、Cu 基和 TiNi 基这 3 种, TiNi 基 SMAs 因其优异的功能-结构一体化性能而备受关注。特别是工业技术革新对 SMAs 的高性能化提出新需求, 传统 SMAs 愈发难以在特殊环境下使用, 更加激励了 SMAs 的迅速发展, 但其相变温度有限, 极大地限制了在高温服役环境下的应用。随着难熔或者稀贵金属元素添加, 可有效提高相变温度, 但同时使得合金的本征脆性增大、加工成形能力降低, 另一方面元素价格昂贵、含量较高, 极大地提升了合金成本。

高熵合金是一种新型的亚稳态金属材料, 一般由 5 种及以上元素按照等原子比或近等原子比构成<sup>[5]</sup>。这种

独特的设计使其具有优于传统合金的特性, 高熵效应和固溶强化效应可以显著提高合金的强度和硬度, 迟滞扩散效应可以阻碍位错运动和抑制新相的形成, 有利于热稳定性的提高, 鸡尾酒效应的协同作用使其在拥有高强度的同时保持着较好的超弹性<sup>[6]</sup>。2015 年, 乌克兰科学院的 Firstov 等<sup>[7]</sup>在构型熵的基础上将形状记忆合金和高熵合金结合起来并首次提出了高熵形状记忆合金 (high entropy shape memory alloys, HESMAs) 的概念, 他们通过在著名的二元 TiNi 形状记忆合金中添加 Zr 和 Hf 来替代 Ti 原子, 并添加 Co 和 Cu 来替代 Ni 原子, 从而开发出了一种新型的高温形状记忆合金 (TiZrHf)<sub>50</sub>(NiCoCu)<sub>50</sub> 被称为 Firstov 合金。结果表明, 该 HESMAs 体系, 其屈服强度相较于传统 SMAs 提高了约 1200 MPa, 铸态可回复应变 ( $\epsilon_{rec}$ ) 可达 2%, 将高温 B2 相晶格畸变引入到 B19' 马氏体中被认为是 HESMAs 屈服强度和形状记忆行为增强的起源<sup>[8]</sup>。

由于高温、高对称奥氏体相 (austenite, A) 与低温、低对称马氏体相 (martensite, M) 之间存在可逆相变, 所以 HESMAs 可以在消除外加应力或升高温度后恢复较大的变形。在 Firstov 合金问世以来, 众多研究者将目光聚焦这类 SMAs 上, 借助高熵合金的设计理念, 已开发出了多种类型的 HESMAs 体系, 重点研究了微观结构与性能之间的关系。因此, 本文在已有文献的基础上

收稿日期: 2023-03-08

基金项目: 甘肃省重点研发计划 (22YF7GA155); 浙江省自然科学基金 (LY23E010002); 国家自然科学基金 (52061027); 甘肃省技术创新引导计划 (22CX8GA109)

作者简介: 赵燕春, 女, 1984 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn

总结了 HESMAs 的分类和应用, 重点分析了马氏体相变、可逆性和形状记忆性能, 并对 HESMAs 目前存在的问题和挑战进行了展望, 有望对高性能 HESMAs 的研发提供新思路。

### 1 HESMAs 的分类及应用

HESMAs 常用 2 种分类方法, 如表 1 所示<sup>[9-13]</sup>, 分别是按照成分不同分为 TiNi 基、Fe 基和 Cu 基, 和按照使用性能可分为低温 HESMAs、高温 HESMAs 和高阻尼 HESMAs。目前 HESMAs 常用熔炼法制备, 多元素的组合使其具有多种成分和复杂的微观结构, 为性能优化和改进提供了巨大的空间<sup>[14]</sup>。如表 2 和表 3 所示, 因其独特的成分设计产生的四大核心效应使部分 HESMAs (6~10) 有比 SMAs (1~5) 的优异性能, 如较高的相变温度、超弹性、形状记忆性能等, 已被广泛的应用于先进工业生产的各大领域<sup>[15-28]</sup>。

SMAs 可作为缓冲吸能材料应用于汽车领域, 可以有效提高汽车的防碰撞能力。随着智能控驾技术的出现, 对执行器的要求也更加严苛, 可用 HESMAs 取代传统 SMAs 制作执行器, 进一步提高汽车的安全性能<sup>[29]</sup>。除此之外, HESMAs 也可应用在汽车控制元件、离合器、车身材料、安全带和保险杠等方面, 可降低能量耗散、使汽车轻量化且具有足够刚度, 满足日常驾驶要求<sup>[30]</sup>。HESMAs 具有超弹性和高阻尼性也广泛的应用于建筑行业, 是减震降噪的理想材料, 相较于传统 SMAs, 已经设计出质量更轻、价格更低廉、高阻尼的 HESMAs, 满足现代建筑的特殊需求<sup>[11]</sup>。Li 等<sup>[31]</sup>开发的 NiCuTiHf<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>可在低温下实现 B2 到 B19' 的马氏体转变, 在 263~463 K 的温度区间里可实现超弹性恢复, 满足了航天器管接头在极端条件下的使用。未来也可开发出具有耐腐蚀性、超弹性及优异的高温性能的 HESMAs 满足各大领域的需求。

表 1 HESMAs 的分类

Table 1 Classification of HESMAs

Classification method	Alloy	
Different components	TiNi-based	Ti <sub>25</sub> Zr <sub>10</sub> Hf <sub>15</sub> Ni <sub>25</sub> Cu <sub>25</sub> <sup>[9]</sup>
	Fe-based	FeNi <sub>27.5</sub> Co <sub>16.5</sub> Al <sub>10</sub> Ta <sub>2.2</sub> B <sub>0.04</sub> <sup>[10]</sup>
	Cu-based	CuAl <sub>12</sub> Ni <sub>5</sub> Mn <sub>1.6</sub> Ti <sup>[11]</sup>
Different performance	Low temperature HESMAs	Cr <sub>20</sub> Mn <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> Co <sub>40-x</sub> Ni <sub>x</sub> <sup>[12]</sup>
	High temperature HESMAs	Ni <sub>25</sub> Pd <sub>25</sub> Ti <sub>16.6</sub> Hf <sub>16.7</sub> Zr <sub>16.7</sub> <sup>[13]</sup>
	High damping HESMAs	FeNi <sub>27.5</sub> Co <sub>16.5</sub> Al <sub>10</sub> Ta <sub>2.2</sub> B <sub>0.04</sub> <sup>[10]</sup>

表 2 SMAs 与 HESMAs 相变温度的比较

Table 2 Comparisons of phase transition temperatures of SMAs and HESMAs

No.	Alloy	M <sub>s</sub> /K	M <sub>f</sub> /K	A <sub>s</sub> /K	A <sub>f</sub> /K	ΔT <sub>hys</sub> /K
1	Co <sub>52</sub> Ni <sub>18</sub> Ga <sub>30</sub> <sup>[16]</sup>	156	155	179	180	24
2	Cu <sub>71.5</sub> Al <sub>17.5</sub> Mn <sub>11</sub> <sup>[17]</sup>	239	228	242	264	25
3	Ni <sub>50.5</sub> Ti <sub>36.2</sub> Hf <sub>13.3</sub> <sup>[18]</sup>	240	208	288	305	65
4	Ni <sub>54</sub> Fe <sub>19</sub> Ga <sub>24</sub> <sup>[18]</sup>	279	270	287	295	16
5	Cu <sub>59.1</sub> Zn <sub>27</sub> Al <sub>13.8</sub> <sup>[18]</sup>	274	260	277	286	12
6	Ti <sub>25</sub> Hf <sub>15</sub> Zr <sub>15</sub> Ni <sub>25</sub> Cu <sub>20</sub> <sup>[10]</sup>	453	427	463	548	95
7	Ti <sub>25</sub> Hf <sub>15</sub> Zr <sub>15</sub> Ni <sub>20</sub> Cu <sub>25</sub> <sup>[10]</sup>	373	318	383	466	93
8	(TiHfZr) <sub>50</sub> Ni <sub>25</sub> Cu <sub>15</sub> Co <sub>10</sub> <sup>[19]</sup>	404	250	278	435	31
9	(TiHfZr) <sub>50</sub> Ni <sub>25</sub> Cu <sub>17</sub> Co <sub>8</sub> <sup>[10]</sup>	389	337	364	451	62
10	Ti <sub>50</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>15</sub> Al <sub>10</sub> Nb <sub>5</sub> <sup>[20]</sup>	872	748	947	1044	172

Note: M<sub>s</sub>—the start temperature of martensite transformation; M<sub>f</sub>—the finishing temperatures of martensite transformation; A<sub>s</sub>—the start temperature of austenite transformation; A<sub>f</sub>—the finishing temperatures of austenite transformation; ΔT<sub>hys</sub>—thermal Hysteresis; 1-5: SMAs; 6-10: HESMAs

表 3 SMAs 与 HESMAs 超弹性和形状记忆性能的比较

Table 3 Comparisons of superelasticity and shape memory properties of SMAs and HESMAs

Property	SMAs			HESMAs		
	Ni <sub>35</sub> Pd <sub>15</sub> Ti <sub>30</sub> -Hf <sub>20</sub> <sup>[14]</sup>	Ni <sub>50.3</sub> Ti <sub>29.7</sub> Hf <sub>20</sub> <sup>[21]</sup>	Ti-19Nb-9Zr <sup>[22]</sup>	Ti <sub>22.5</sub> Hf <sub>22.5</sub> Ta <sub>5</sub> -(NiCu) <sub>50</sub> <sup>[23]</sup>	(TiZrHf) <sub>50</sub> Ni <sub>25</sub> Cu <sub>15</sub> -Co <sub>10</sub> <sup>[24]</sup>	Ni <sub>35</sub> Ti <sub>25</sub> Cu <sub>15</sub> Hf <sub>12.5</sub> -Zr <sub>12.5</sub> <sup>[25]</sup>
Shape memory, ε <sub>rec</sub> /%	3	3.3	3.8	9.4	4.8	4.4
Property	SMAs			HESMAs		
	Ni <sub>35</sub> Co <sub>39</sub> Al <sub>28</sub> <sup>[26]</sup>	Ni <sub>50.3</sub> Ti <sub>29.7</sub> Hf <sub>20</sub> <sup>[27]</sup>	Cu-11.27Al-0.91Mn <sup>[28]</sup>	Ti <sub>50</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>15</sub> -Al <sub>10</sub> Nb <sub>5</sub> <sup>[20]</sup>	(TiHfZr) <sub>50</sub> Ni <sub>25</sub> -Cu <sub>17</sub> Co <sub>8</sub> <sup>[10]</sup>	(TiHfZr) <sub>50</sub> Ni <sub>25</sub> -Cu <sub>12</sub> Co <sub>13</sub> <sup>[10]</sup>
Superelasticity, ε <sub>rec</sub> /%	1.8	2.5	3	4	5	5.5

## 2 HESMAs 的马氏体相变

马氏体相变是固态相变里的位移型非扩散型相变,属于一级相变<sup>[32]</sup>。根据相变滞后和长大方式,可以将马氏体相变分为热弹性马氏体相变和非热弹性马氏体相变<sup>[33]</sup>。非热弹性马氏体有很高的相变温度滞后,生长速度极快且不随温度变化而变化,而热弹性马氏体随着温度的升降或者施加应力的的大小随之长大或缩小,而且相变驱动力和热滞后都较小,施加很小的力或温度差就可以发生马氏体相变。

当形状记忆合金通过马氏体相变冷却时,其特征温度是马氏体相变开始( $M_s$ )、结束( $M_f$ )温度和逆马氏体相变开始( $A_s$ )、结束( $A_f$ )温度,微观结构从较高对称性的母相(A)转变为较低对称性的产物(M)。微观结构中点缺陷、位错、内部界面和沉淀等都会强烈影响控制马氏体相变进程,因此,控制微观组织结构可以控制马氏体相变进程从而影响合金的形状记忆效应。

马氏体转变温度(martensite transformation temperature, MTT)与微观结构密切相关,尤其是在热应力循环下微观结构的稳定性。一些微观结构会对其 MTT 产生影响,如转变相之间的晶体相容性、晶粒尺寸、位错密度和化学差异等。如 TiNiPd-SMA 表现出从立方到正交对称的马氏体转变,与立方到单斜转变的 TiNi-SMA 相比,具有更好的相容性和更高的 MTT,从而具有更好的功能稳定性<sup>[34]</sup>。

Tetiana 等<sup>[35]</sup>研究发现  $\text{Ti}_{16.67}\text{Zr}_{16.67}\text{Hf}_{16.67}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{15}$  和  $\text{Co}_{31.22}\text{Ni}_{29.26}\text{Cu}_{11.95}\text{Al}_{16.64}\text{Ga}_{10.39}\text{In}_{0.55}$  在铸态下都具有形状记忆效应,但微观结构有差异。如图 1 所示<sup>[35]</sup>,  $\text{Ti}_{16.67}\text{Zr}_{16.67}\text{Hf}_{16.67}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{15}$  的马氏体在枝晶内形成,枝晶和枝晶间区域的对比度高。 $\text{Co}_{31.22}\text{Ni}_{29.26}\text{Cu}_{11.95}\text{Al}_{16.64}\text{Ga}_{10.39}\text{In}_{0.55}$  的马氏体晶体仅在枝晶间区域形成,枝晶和枝晶间区域的对比度十分小。这 2 种 HESMA 在铸态下都

具有马氏体相变和强烈的树枝状液化行为,形成类似的多相微结构。然而,2 种不同的结晶情况会导致枝晶内或枝晶间区域形成马氏体,因此具有不同 MTT 和形状记忆效应。在  $\text{FeNi}_{27.5}\text{Co}_{16.5}\text{Al}_{10}\text{Ta}_{2.2}\text{B}_{0.04}$  体系中,析出的  $\gamma'$  颗粒与 fcc 奥氏体基体之间的晶体相容性对于发展热弹性薄板马氏体非常重要,并且相容性由  $\gamma'$  粒子的大小决定<sup>[11]</sup>。如图 2 所示,时效后  $\gamma'$  颗粒的析出导致出现了不同形态的马氏体,且 MTT 和可回复应变不同,因此可通过控制  $\gamma'$  沉淀的大小来设计马氏体的形态从而改变 MTT。由此可见可以通过控制马氏体的取向、形态,析出相的形态、数量等微观组织来调控马氏体相变进程,进而间接改变 MTT 和热滞后温度等相关参数。因此,微观结构调控对 HESMA 的马氏体相变行为和形状记忆效应影响显著。

## 3 HESMA 的相变可逆性

$\text{TiZrHfCoNiCu}$ <sup>[7]</sup>在铸造状态下可完全恢复 1.63% 的预应变,热处理后由于均匀微观结构的马氏体充分转变,可恢复 3%~5% 的预应变。Li 等<sup>[32,36]</sup>制造了 2 种 HESMA,  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{15}\text{Hf}_{15}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  和  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{Hf}_{15}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ,可在 185~285 °C 恢复 4% 的预应变。然而,大多数研究所报道的 HESMA 的可回复应变仅为 3%~5%,极大制约了 HESMA 的应用,亟待进一步提高可回复应变。优化可逆相变和形状记忆行为,已引起该领域的广泛关注。微观结构中的点缺陷、位错、内部界面和析出组织都会影响马氏体的逆相变。通过成分调控和工艺调控来控制相变温度、马氏体形貌、母相强度等可以有效地提高高熵合金的形状记忆效应,如 Canadinc 等<sup>[13]</sup>制备的 TiZrHfNiPd,具有超高相变温度和良好的形状记忆效应。

### 3.1 成分调控

在多组元体系合金成分设计和性能优化中,需要获得作为化学成分函数的相变温度范围。Peltier 等<sup>[37]</sup>假

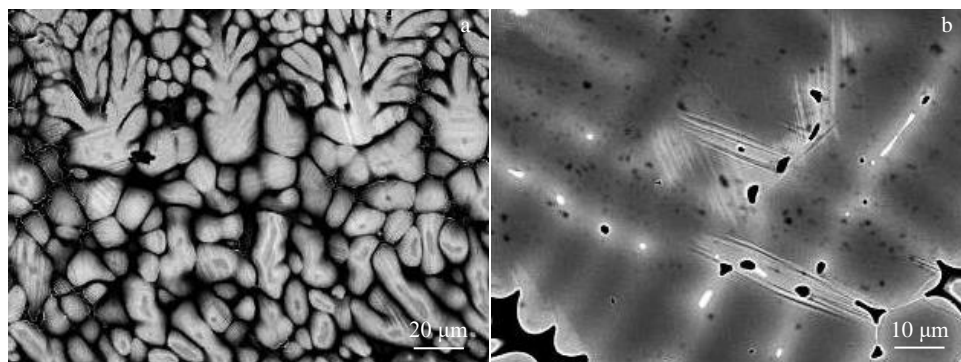


图 1 铸态合金 SEM 微观结构

Fig.1 SEM morphologies of as-cast alloys: (a)  $\text{Ti}_{16.67}\text{Zr}_{16.67}\text{Hf}_{16.67}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{15}$  and (b)  $\text{Co}_{31.22}\text{Ni}_{29.26}\text{Cu}_{11.95}\text{Al}_{16.64}\text{Ga}_{10.39}\text{In}_{0.55}$ <sup>[35]</sup>

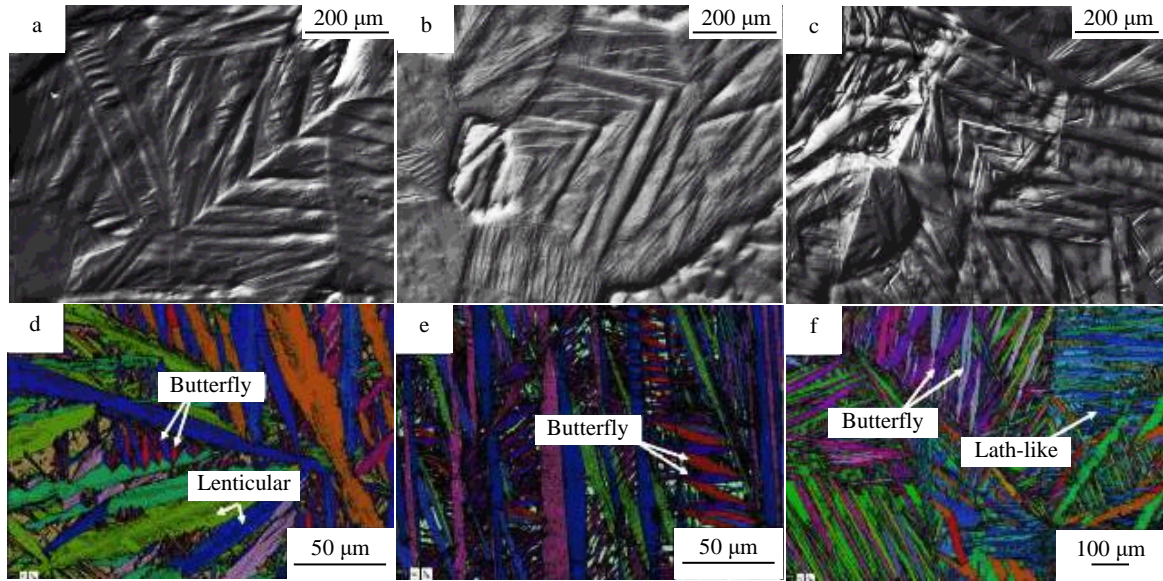


图2 不同时效时间下的马氏体形态

Fig.2 Morphologies of martensite after aging for different time<sup>[11]</sup>: (a, d) 48 h, (b, e) 72 h, and (c, f) 96 h

设所有合金都是均匀的,并且忽略了金属间化合物的贡献,建立了合金成分和 $M_s$ 温度之间的关系式。已知 $M_s$ 温度区间,所提出的方程可以通过改变某些合金元素的浓度与其各自的考虑系数的关系来调整MTT。发现等效元素对获得的HESMAs合金的 $M_s$ 温度的影响并不完全相同,并且列出了改善其功能稳定性的几个条件,如有序度、扩散对相变的干扰以及晶界的脆化,大多数都是固有的材料特性,克服这些限制十分困难,需要对合金的组成和成分进行实质性的改变。如在TiNi基合金中当TiNi的含量高于10%时,添加Zr和Hf以代替Ti作为合金元素会提高转变温度<sup>[38]</sup>。另一方面,添加Co替代Ni显著降低了转变温度,用Cu代替Ni也会略微降低转变温度,转变温度的改变反过来会影响基体中Ti、Cr、Hf含量的变化,从而影响形状记忆性能<sup>[39-40]</sup>。

另一方面,合金成分可调控层错能。文玉华等<sup>[41]</sup>的研究表明,SMA中的层错作为马氏体形核的位置可以提高合金的形状记忆效应,马氏体的形貌、热致 $\alpha'$ 马氏体的析出都与层错能密切相关。由鸡尾酒效应选择高强度高韧的合金组元,降低层错能的同时强化奥氏体,保证其强度的同时也可以提高逆相变的能力。因此,提高母相强度和降低层错能被认为是通过成分调控来提高高熵合金形状记忆性能的有效途径。奥氏体强度低将使晶体学可逆受阻,在基体中添加一些元素可有效提高奥氏体强度和促进可逆相变。Si可强化奥氏体,降低层错能,有利于肖克莱不全位错的可逆运动,保证晶体学可逆性。Si还可以在磁性转变方面起作用,Sawaguchi等<sup>[42]</sup>的研究发现Si在形状记忆效应中的作用被认为是抑制顺磁性到

反铁磁性的磁转变,这抑制了由于磁有序引起的马氏体相变,通过减少fcc和hcp相之间的体积变化来增强马氏体相变的可逆性。Cr元素的添加可提高层错几率、强化奥氏体、降低诱发马氏体形核的临界应力,有利于逆向变量的提高。杨光山<sup>[43]</sup>研究了Cr含量对FeMnSi合金形状记忆性能的影响,随着Cr含量的增加,该合金的形状恢复率先增加后减小的趋势。在FeMnSiCr合金中,当Cr含量为10% (质量分数)时合金性能较好。朱琳<sup>[44]</sup>研究了AlCoCrFeNi<sub>x</sub>在热处理过程中的相变行为,如图3所示。当 $x=0.4, 0.8$ 时,在600℃发生单一的可逆相变。当 $x$ 为其它值时,此高熵合金表现为可逆、不可逆的混合相变或单一的不可逆相变。近期有研究发现通过成分调控设计出的低 $C_v$ (valence electron concentration)值的HESMAs具有优异的综合性能<sup>[45]</sup>。另外,添加具有低负混合焓和大原子尺寸差的合金元素可以提高机械性能,这种增强与金属间相的形成有关。如在CoCrFeNi合金中添加Hf会产生不同类型的金属间化合物颗粒,添加Nb和Ta后,CoCrFeNi合金倾向于形成共晶结构,从而实现强度和延展性的平衡<sup>[46]</sup>。在NiTiCoCrFe合金中,Ti含量增多会导致金属间化合物的形成,使合金的屈服强度和硬度显著提升,从而改善合金的综合性能<sup>[47]</sup>。

因此,成分调控可以通过改变基体元素或比例来调节材料的微观结构从而提高材料强度,并且确保材料在马氏体相变期间产生的应变都能可逆调节,从而最大限度地减少滑动变形和其他缺陷产生的可能性,改善形状记忆性能。

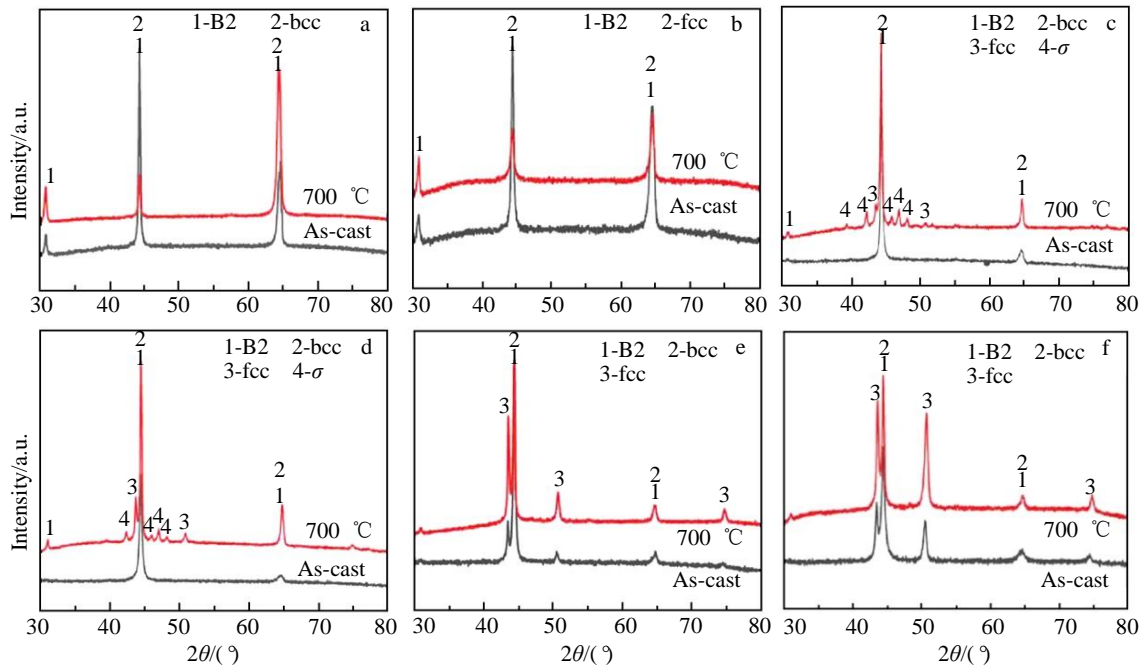


图 3 AlCoCrFeNi<sub>x</sub> 高熵合金热处理前后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of AlCoCrFeNi<sub>x</sub> high entropy alloy before and after heat treatment<sup>[44]</sup>: (a) x=0.4, (b) x=0.8, (c) x=1.0, (d) x=1.2, (e) x=1.4, and (f) x=1.6

### 3.2 工艺调控

导致 HESMA<sub>s</sub> 功能不稳定的原因可能是在重复性的转变周期中产生了晶体缺陷、相变滞后和不可逆的塑性变形等。要提高 HESMA<sub>s</sub> 的形状记忆效应就要在训练过程中减少缺陷和不可逆变形的产生，减小奥氏体和马氏体相之间的晶体不相容性。施加应力和正确的热处理等方法可以消除合金内部缺陷、改善合金组织，显著提高 HESMA<sub>s</sub> 的性能<sup>[48]</sup>。

在恒定应力水平下对合金进行热循环对形状记忆效应的大小和稳定性方面已产生了令人满意的结果，与其他训练相比，它涉及相对较低的训练应力，并产生较低的真实塑性变形量。训练结束时的高温形状也接近初始形状，这对形状记忆合金的使用十分重要。Li<sup>[10]</sup>在恒定应力下对 Ti<sub>25</sub>Cr<sub>10</sub>Hf<sub>15</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> 进行热循环研究它的形状记忆性能，如图 4 所示，随着恒定应力的增加，此合金的可恢复应变先增加后减少，归因于较大的应力使合金产生了晶体学缺陷引起了能量耗散。由此可见，在适当应力下对合金进行热循环可以改善合金的形状记忆性能。张璐等<sup>[49]</sup>通过不同的熔炼方式和热处理对 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 的微观组织和相变做了研究，发现热处理后合金保留了高温时的组织结构，但塑性显著降低。Kockar 等<sup>[50]</sup>通过使用等通道角挤压 (equal channel angular extrusion, ECAE)，提高了 Ti<sub>50.3</sub>Ni<sub>33.7</sub>Pd<sub>16</sub> 在热机械循环期间的功能稳定性；如图 5 所示，与未处理的样

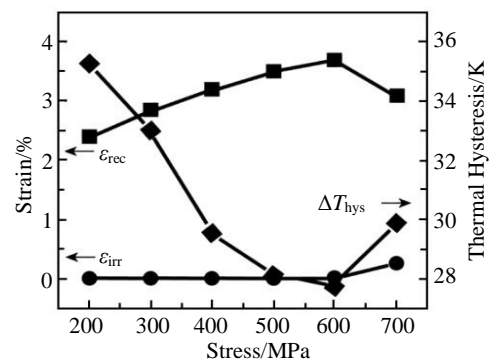


图 4 可回复应变、不可回复应变及热滞后随应力变化曲线

Fig.4 Curves of reversible strain, non-reversible strain and thermal hysteresis with stress<sup>[10]</sup>

品相比，经过 ECAE 处理后的样品诱发马氏体相变的临界应力没有明显变化，但宏观屈服强度增加。不可恢复应变明显下降，功能稳定性水平的提高归因于 ECAE 过程中显微组织细化导致位错滑移临界应力的增加。

Hao<sup>[24]</sup>等研究了炉冷 (furnace cooling, FC) 和水淬 (water quenching, WQ) 对 Ti<sub>16.67</sub>Zr<sub>16.67</sub>Hf<sub>16.67</sub>Ni<sub>25</sub>Co<sub>10</sub>Cu<sub>15</sub> 合金的马氏体相变行为、显微组织、成分和功能特性的影响。FC 和 WQ 都会使此合金产生固溶强化，WQ 试样的 M<sub>s</sub> 和 A<sub>f</sub> 均高于 FC 试样。如图 6 所示，WQ 样品在冷却和加热期间均表现出宽的转变峰，这些转变温度的

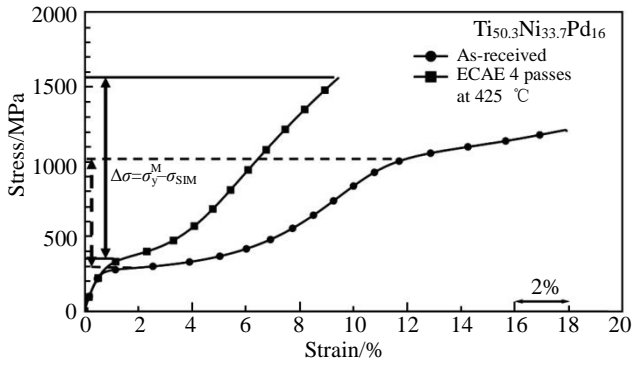


图 5 Ti<sub>50.3</sub>Ni<sub>33.7</sub>Pd<sub>16</sub> 合金的压缩响应曲线

Fig.5 Compression response curves of Ti<sub>50.3</sub>Ni<sub>33.7</sub>Pd<sub>16</sub> alloy<sup>[50]</sup>

变化意味着 B2 基体的成分在固溶处理过程中发生了变化, 归因于类 Ti<sub>2</sub>Ni 第二相的部分溶解。众所周知, 类 Ti<sub>2</sub>Ni 第二相是一种脆性金属间化合物, 对 TiNi 基 SMAs 的机械性能有害<sup>[51]</sup>。如图 7 所示, 观察样品的微观结构, FC 的样品具有层状马氏体结构, 且未发现纳米级沉淀物, 证明在此 HESMA 中, 溶液处理温度为 1000 °C 使一些非氧稳定的类 Ti<sub>2</sub>Ni 相部分溶解, 仅保留了由氧稳定的类 Ti<sub>2</sub>Ni 相。WQ 样品中也没有纳米级沉淀, 因此 M<sub>s</sub> 温度的升高不是由纳米级沉淀物的溶解引起的。根据 SEM 和 TEM 观察以及成分分析, 固溶处理后 M<sub>s</sub> 和 A<sub>f</sub> 转变温度的增加可归因于 Ti<sub>2</sub>Ni 类相的部分溶解, 这导

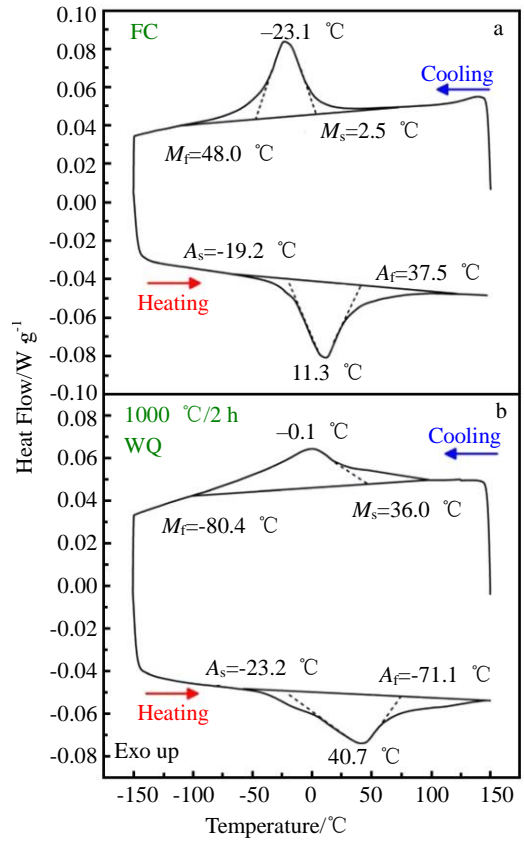


图 6 Ti<sub>16.67</sub>Zr<sub>16.67</sub>Hf<sub>16.67</sub>Ni<sub>25</sub>Co<sub>10</sub>Cu<sub>15</sub> 经炉冷和水淬的热流曲线 Fig.6 Heat flow curves of Ti<sub>16.67</sub>Zr<sub>16.67</sub>Hf<sub>16.67</sub>Ni<sub>25</sub>Co<sub>10</sub>Cu<sub>15</sub> by furnace cooling (a) and water quenching (b)<sup>[24]</sup>

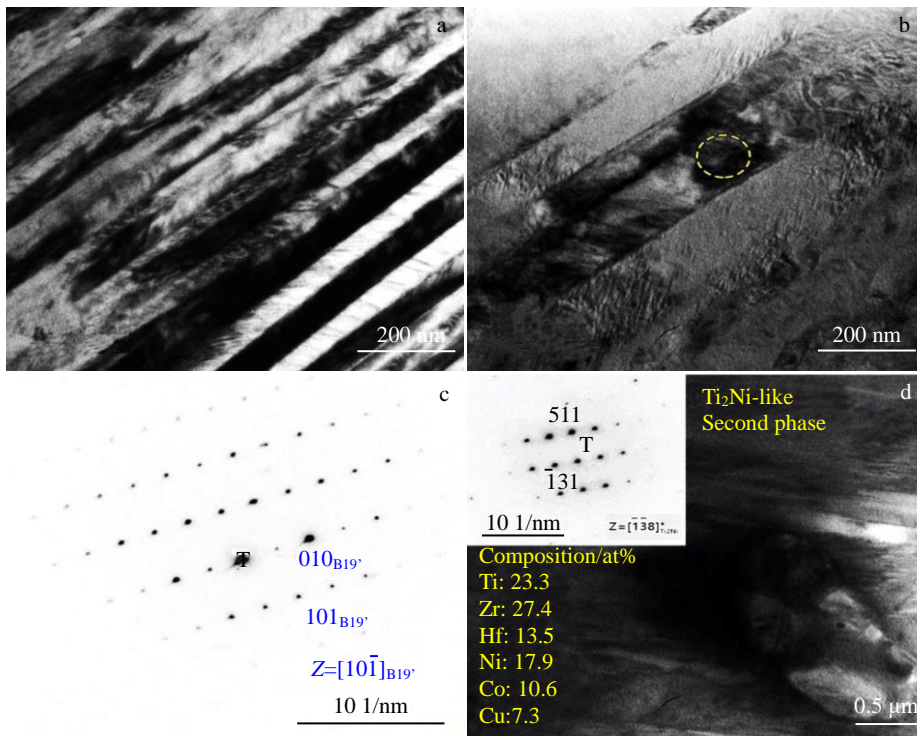


图 7 FC 样品的明场图像、图 7b 中所选区域 SAED 谱及基体中的类 Ti<sub>2</sub>Ni 相

Fig.7 Bright field image of FC sample (a-b); SAED pattern of the area selected in Fig.7b (c); Ti<sub>2</sub>Ni-like phase in the matrix<sup>[24]</sup> (d)

致基体中 (Ti, Zr, Hf) 含量增加。此外, 固溶处理增加了基体内应力, 诱导了高熵效应, 导致合金中晶格畸变程度变高, 使相变温度范围变宽, 提高了合金的断裂应力, 显著提高了形状记忆效应和超弹性, 表明固溶处理是改善  $\text{Ti}_{16.67}\text{Zr}_{16.67}\text{Hf}_{16.67}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$  性能的有效途径。Wang 等<sup>[52]</sup>通过相变循环引入位错作为  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相的形核位置, 通过低温时效均匀沉淀  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相, 使 TiNi 合金在 20 次循环后的不可回复应变降至 0.5%。Su 等<sup>[53]</sup>发现通过时效处理  $\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{35}$  后, 析出的细小沉淀物与 TWIP 和 TRIP 协作改善了材料的机械性能和形状记忆性能。还有一些研究表明, 时效也会导致  $M_s$  温度的变化,  $M_s$  温度会影响马氏体的形态从而影响形状记忆效应<sup>[54]</sup>。

这些方法都在一定程度上对合金产生了强化, 因此滑动所需的临界应力也必须足够高, 使奥氏体相在热循环过程中更能抵抗塑性变形, 阻碍其他缺陷的形成, 并使马氏体脱层和再取向, 从而提高形状记忆效应。

## 4 结果与展望

HESMAs 是将高构型熵引入 SMAs 领域逐渐发展起来的一种新型功能材料, 目前对 HESMAs 的研究大多聚焦于组成成分、微观结构、相变温度、记忆效应和超弹性等方面, 并取得了较好的研究成果。但还有诸多问题需要解决:

1) 制造成本有待降低, 大多数报道的 HESMAs 都需要经历复杂的制备过程, 如长期的热处理或塑性变形。还有一些 HESMAs 添加了贵金属或稀土元素, 导致成本过高, 不利于工业大批量生产和使用。因此, 需探究更多可能的 HESMAs 方案, 利用低成本元素和简单的制备工艺, 开发出高性能的 HESMAs。

2) 形状记忆效应的响应速度不符合预期, 缺乏有条理的热处理方法, 控制精度有待改进、工作温度窗口小、循环性能差。应着重分析 HESMAs 在热处理后的组织演变及马氏体相变过程, 保证功能稳定性的同时提高可加工性, 使其能够结合现有的先进制造技术, 实现精准成型和精密加工。

3) 高熵合金的四大效应如何影响形状记忆效应、马氏体相变微观机制、高构型熵导致的晶体结构的改变对合金组织和相变的影响尚不明晰, 无法对其相变过程进行精准模拟。因此, 应着重分析 HESMAs 与传统 SMAs 相变的差异、高熵合金的强化效应和形状记忆合金所需塑韧性的最佳临界条件和各种缺陷和析出相对性能的影响。

### 参考文献 References

[1] Miyazaki S, Ishida A. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 273: 106  
[2] Otsuta K, Ren X. *Progress in Materials Science*[J], 2005, 50: 511

[3] Gienerh A B, Mooradian V G. *Transformation of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*[J], 1938, 128: 337  
[4] Xiao Enzhong(肖恩忠). *Tool Engineering*(工具技术)[J], 2005(12): 10  
[5] Gao Jiacheng(高家诚), Li Rui(李锐). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2008, 7(7): 1059  
[6] Li Yanchao(李延超), Li Laiping(李来平), Gao Xuanqiao(高选乔) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4365  
[7] Firstov G S, Kosorukova T A, Koval Y N et al. *Materials Today Proceedings*[J], 2015, 2(3): 499  
[8] Firstov G S, Kosorukova T A, Koval Y N et al. *Shape Mem Superelast*[J], 2015, 1: 400  
[9] Li Shaohui(李少辉). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021  
[10] Zhang C, Zhu C Y, Harrington T et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 154: 78  
[11] Gong C L, Han F S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 521: 86  
[12] Leel J I, Tsuchiya K, Tasaki W et al. *Scientific Reports*[J], 2019, 9: 13140  
[13] Demircan Canadinc, William Trehern, Ji M et al. *Scripta Materialia*[J], 2019, 158: 83  
[14] Easo P G, Dierk R, Robert O R. *Nature Reviews Materials*[J], 2019, 4: 515  
[15] Lu Yidi(鲁一荻), Wang Hui(王辉), Lv Zhaoping(吕昭平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 333  
[16] Chen Haiyang(陈海洋). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023  
[17] Xu S, Huang H Y, Xie J X et al. *APL Materials*[J], 2016, 4(10): 106106  
[18] Wu Y, Ertekin E, Sehitoglu H. *Acta Materialia*[J], 2017, 135: 158  
[19] Chumlyakov Y I, Kireeva I V, Yakovleva L P et al. *Materials Letters*[J], 2023, 330: 133274  
[20] Wang L, Fu C, Wu Y D et al. *Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 112  
[21] Karaca H E, Saghian S M, Ded G et al. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(19): 7422  
[22] Ma L W, Cheng H S, Chung C Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 561: 427  
[23] Zhao G W, Li D, Xu G X et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2022, 31(12): 10089  
[24] Hao C L, Yue J C, Chih H C. *Entropy*[J], 2019, 21(10): 1027  
[25] Chang S H, Kao W P, Hsiao K Y et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 14: 1235  
[26] Tanaka Y, Oikawa K, Sutou Y et al. *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2006, 438: 1054
- [27] Saghaian S M, Karaca H E, Tobe H *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 87: 128
- [28] Mallik U S, Sampath V. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 481: 680
- [29] He Zhirong(贺志荣), Zhou Chao(周超), Liu Lin(刘琳) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2017, 38(2): 257
- [30] Suman A, Fortini A, Aldi N *et al. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*[J], 2015, 6: 15
- [31] Li S H, Cong D Y, Sun X M *et al. Materials Research Letters*[J], 2019, 7(12): 482
- [32] Jaronie M J, Martin L, Aleksandar S *et al. Materials and Design*[J], 2014, 56: 1078
- [33] Xu Zuyao(徐祖耀). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1997, 33(1): 45
- [34] Kadri C A. *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. College Station: Texas A&M University 2011
- [35] Tetiana A K, Gregory G, Valerii V O *et al. Materials*[J], 2019, 12(24): 4227
- [36] Li S H, Cong D Y, Chen Z *et al. Materials Research Letters*[J], 2021, 9(6): 263
- [37] Peltier L, Lohmuller P, Meraghni F *et al. Shape Memory and Superelasticity*[J], 2020, 6: 273
- [38] He Zhirong(贺志荣), Wang Fang(王芳), Zhou Jingen(周敬恩) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 9(9): 17
- [39] Hosoda H, Hanada S, Inoue K *et al. Intermetallics*[J], 1998, 6(4): 291
- [40] Otsuka K, Ren X. *Intermetallics*[J], 1999, 7(5): 511
- [41] Wen Yuhua(文玉华), Li Ning(李宁), Xu Yonggang(胥永刚) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2002 (6): 624
- [42] Sawaguchi T, Maruyama T, Otsuka H *et al. Materials Transactions*[J], 2016, 57(3): 283
- [43] Yang Guangshan(杨光山). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2008
- [44] Zu Lin(朱琳). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2021
- [45] Zhao G, Li D, Xu G *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2022, 31(12): 10089
- [46] Ma H, Shek C H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 154159
- [47] Shun T T, Chang L Y, Shiu M H. *Materials Characterization*[J], 2012, 70: 63
- [48] Nong Zhisheng(农智升), Zhang Bo(张波), Zhu Jingchuan(朱景川). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2827
- [49] Zhang Lu(张璐), Zhang Yong(张勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 263
- [50] Kockar B, Atli K C, Ma J *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 58: 6411
- [51] Kai W Y, Chang K C, Wu H F *et al. Materialia*[J], 2019, 5: 100194
- [52] Wang X B, Pu Z, Yang Q *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 163: 576
- [53] Su I A, Tseng K K, Yeh J W *et al. Scripta Materialia*[J], 2022, 206: 114225
- [54] Ren G, Cai R, Zhang W J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 19(20): 3096

## Research Status of Phase Transformation Behavior of High Entropy Shape Memory Alloys

Zhao Yanchun<sup>1,2</sup>, Feng Yuanfei<sup>1</sup>, Feng Li<sup>1,2</sup>, Li Wensheng<sup>1,2</sup>, Shi Yapeng<sup>1</sup>, Kou Shengzhong<sup>1,2</sup>, Duan Wangchun<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Wenzhou Pump and Valve Engineering Research Institute, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, China)

(3. Additive Manufacturing and New Materials Division, Gansu Institute of Mechanical Science, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** With the development of advanced engineering technology, the requirement for the performance of shape memory alloy is also increased; as a result the traditional shape memory alloys are not adaptive. High entropy shape memory alloys emerge at the moment and attract great attention of researchers. Compared with traditional shape memory alloys, high entropy shape memory alloys have significantly improved recoverable strain, yield strength, high temperature phase stability and hyperelasticity, and have broad application prospects. In this paper, the research status, martensitic transformation and shape memory effect of high entropy shape memory alloys were reviewed, and the existing shortcomings and future development of high entropy shape memory alloys were prospected.

**Key words:** high entropy shape memory alloy; shape memory effect; martensitic transformation; microstructure

Corresponding author: Zhao Yanchun, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn