

doi: 10.12407/j.issn.2097-2075.2024.01.010

## 理论模拟指导宽温域大回复超弹合金设计的研究进展

丁向东<sup>1</sup>, 杨洋<sup>1</sup>, 陶雪飞<sup>1</sup>, 宗洪祥<sup>1</sup>

1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

**摘要:** 中国未来的太空探测计划聚焦于月球永久阴影区探测、小行星及火星的采样返回任务、木星系和行星际穿越探测,以及太阳系边际探测等多项深空任务。这些宏大的探索活动旨在拓展中国在深空探测方面的能力,实现重大的科学突破,并显著提升国家的航天技术。深空探测任务的日趋复杂对宽温域大变形超弹性材料提出了更高的要求。综述了过去十几年来点缺陷与马氏体相变动力学的交互作用机制及其对宽温域超弹性影响规律方面的相关研究,着重介绍了计算机模拟技术在微观尺度上理解马氏体相变的形核长大动力学规律中发挥的重要作用。充分利用计算机模拟手段,结合日趋强大的人工智能技术,不仅有助于深入理解材料性能变化的机制,还将推动新材料的设计,从而为中国的深空探测事业提供更强大的支持。

**关键词:** 宽温域; 大回复; 超弹性; 分子动力学; 相场

中图分类号: TG139 + .6

文献标志码: A

文章编号: 2097-2075(2024)01-010-10

## Theoretical Simulation-Guided Design of Wide-Temperature and Large-Recoverable Shape Memory Alloys: Research Progress

DING Xiangdong<sup>1</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>, TAO Xuefei<sup>1</sup>, ZONG Hongxiang<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

**Abstract:** China's future space exploration plans focus on a series of deep-space missions, including exploration of the Moon's regions shadowed permanently, sample return missions from asteroids and Mars, exploration of the Jupiter system and interstellar traversal, as well as exploration at the edge of the solar system. These ambitious exploratory activities aim to expand China's capabilities in deep-space exploration, achieve significant scientific breakthroughs, and substantially enhance the country's space technology. The increasing complexity of deep-space missions demands high-performance materials capable of enduring wide temperature ranges and significant deformation, especially those exhibiting super-elastic behavior. This article provides an overview of researches conducted over the past decade on the interaction mechanisms between point defects and martensitic phase transformation dynamics, as well as their impact on the behavior of wide-temperature-range super-elastic materials. It attaches particular emphasis on the significant role played by computational simulation techniques in understanding the dynamics of nucleation and growth of martensitic phase transition at the microscale. Leveraging computational simulation tools in conjunction with the growing power of artificial intelligence not only aids in a deeper understanding of the mechanisms behind changes in material properties, but also drives the design of new materials, thereby providing stronger support for China's deep-space exploration endeavors.

**Keywords:** wide temperature range; large recovery; superelasticity; molecular dynamics; phase field

## 引言

中国未来的太空探测将重点开展月球永久阴影区探测、小行星采样返回探测、火星采样返回探测、木星系及行星际穿越探测、太阳系边际探测等一系列深空探测活动。上述任务的实施将拓展中国深空探测的深度和广度,获取重大原创性科学发现,促进中国航天技术跨越式提升,有力推动空间科学、空间技术和空间应用的全面发展<sup>[1]</sup>。

形状记忆合金由于具有形状记忆效应和超弹性行为,作为折展机构、着陆缓冲机构、轮胎、各类传感器件等,已经被广泛应用于各类航天器中。因此,这类材料的性能提升对推动中国深空探测向更深层次迈进具有重要意义。以着陆器缓冲系统为例,在地外行星和小行星的探测中,安全着陆是探测器顺利开展工作的前提与关键,软着陆缓冲机构可缓冲探测器在行星着陆时的冲击载荷,保证结构和有效载荷的安全,防止探测器倾倒并为其在行星工作时提供支撑。由于形状记忆合金在马氏体相变温度以上表现出远超过金属结构材料弹性极限的变形回复能力,特别适用于大重量的外太空探测器的着陆缓冲系统。而探测器重量的提高,则有利于开展更为复杂的探测任务。

然而,外太空环境与地球环境相比,更为复杂。其中一个重要的表现即为外太空环境的温度变化范围远大于地球。如火星赤道温度约为 20 °C,而两极温度为 -140 °C,因此对火星探测器着陆腿材料的要求是在 -140 ~ 50 °C 的宽温度范围内具有较好的变形回复能力<sup>[2-3]</sup>。超弹性是具有明确的服役温度区间的,这是由于超弹性源于材料中应力诱发的马氏体相变<sup>[4]</sup>。母相稳定性随温度升高而增强,因此临界相变应力随温度升高进一步增加。与此同时,材料的屈服应力(多指位错滑移导致的塑性变形对应的临界应力)随温度升高而下降。临界相变应力等于屈服应力时的温度即为超弹性区间的理论温度上限。当温度降低至马氏体相变温度时,由于材料发生温度诱发的马氏体相变导致超弹性消失,马氏体相变温度即为超弹性区间的理论温度下限,而实际的工

作温域还要更窄。目前限制这类材料走向更广泛应用的一大瓶颈即为其超弹性温域不够宽。

针对这一问题,近年来已有大量的国内外科研团队对超弹性材料温域进行了研究,研究发现,通过适当的手段降低材料的马氏体相变温度,或者提高材料的屈服强度,抑或是降低临界相变应力的温度依赖性,均可有效展宽超弹性行为的适用温域。然而,必须承认的是,尽管通过实验手段获得了一些成功的尝试,但是,由于现有技术水平的限制,仅依靠实验研究难以从机制上对上述有效手段做出深刻的理解。这造成了这类重要材料的研发仍然采用基于“试错法”的传统手段,其结果具有很大的偶然性,效率较低。借助于计算机模拟技术,则有助于我们从多尺度直观深入地了解上述性能变化的机制,进而有助于新材料的设计。特别是随着人工智能技术的不断发展,利用人工智能技术设计具有更宽温域、更大变形回复能力的超弹性材料成为可能。

本综述针对上述主题,调研了国内外十余个相关课题组的 212 篇工作,最终选择了与主题密切相关的 43 篇文献进行了综述,针对微观计算机技术以及人工智能技术对形状记忆合金宽温域超弹性领域发展的贡献,我们重点综述了 11 篇文章的具体内容。本文的逻辑框架如下:首先,从宽温域超弹性的实现策略及已有实验方面阐述了改变形状记忆合金温域和超弹性行为的可能性。紧接着,综述了近年来国内外研究组在从微观尺度模拟揭示形状记忆合金相变机制和力学响应方面的主要研究进展。针对这一主题,本文主要从微观尺度模拟方法、微观机制揭示和相关材料设计方面进行综述。在微观尺度模拟方法方面,韩国成均馆大学的 KO、美国麻省理工学院的 TANG、西安交通大学的 WANG 等人在哈密尔顿函数开发方面做出了重要贡献;西安交通大学的 ZONG、香港科技大学的 AHADI 等人在形状记忆合金的形变相变微观机制和缺陷动力学演化行为方面发表了重要工作;西安交通大学的 XUE 等人在利用人工智能进行新型形状记忆合金设计方面做出了重要贡献。最后,本综述对该领域的未来发展趋势进行了展望。

### 1 宽温域超弹性的实现策略

限制形状记忆合金超弹性性质广泛应用的一大瓶颈即为这一行为的服役温域窄。图 1 示意了其窄温域的原因。随着温度升高,应力诱发马氏体相变的难度增加,临界应力随温度升高而增加,与此同时,体系内滑移系开动的临界应力降低。在高温区,变形可回复的应力诱发马氏体相变与变形不可回复的位错滑移相互竞争,一旦位错滑移先于马氏体相变开动,则产生不可回复的塑性变形。在低温区,应力诱发马氏体相变与温度诱发马氏体相变竞争,一旦温度诱发马氏体相变发生,应力会导致马氏体的去孪晶行为,这一行为也是不可回复的。因此,仅在图 1 阴影所标识的温度范围内会出现超弹性行为。

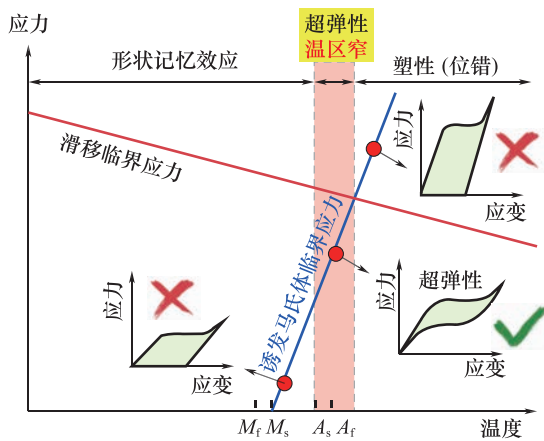


图 1 超弹性服役温度区间窄的原因

既然了解了超弹性温区窄的原因,就可以明确几种拓宽超弹性温区的思路。首先,可以通过降低马氏体相变温度的办法拓宽超弹性温区的下限。而降低马氏体相变温度可以通过多种方式实现,其中最常用的方式是通过调整合金元素的含量或者改变合金元素的种类来实现<sup>[5]</sup>。例如,在 TiNi 形状记忆合金中,通过增加 Ni 元素的含量,可以有效降低马氏体相变的温度<sup>[6-7]</sup>;在 TiPd 形状记忆合金中,通过掺杂 Cr 元素,也可以有效降低其马氏体相变温度<sup>[8]</sup>。需要指出的是,在 TiNi 体系中,当 Ni 的含量超过 51.5 at. % 以及在 TiPd-

Cr 体系中 Cr 的含量超过 9.0 at. % 时,体系中的马氏体相变被抑制,从传统的形状记忆合金转变为应变玻璃合金<sup>[6,8-12]</sup>。然而,原始合金的功能特性如形状记忆效应和超弹性效应则得到了保留。应变玻璃合金在  $T_0$  以上表现出超弹性,其中  $T_0$  为体系内的纳米马氏体畴开始被冻结的温度,而这一温度远远小于与之对应的形状记忆合金的马氏体相变温度。

其次,可以通过材料的强化手段提高材料的临界滑移应力拓宽超弹性温度区间的上限。常用的金属材料强化手段包括细晶强化<sup>[13-15]</sup>、变形强化<sup>[15-16]</sup>、析出强化<sup>[15,17-19]</sup>、固溶强化<sup>[15,20-21]</sup>等,通过这些手段均可以对超弹性的温度区间产生一定的影响。

再次,可以通过调节诱发马氏体相变的临界应力的温度依赖性来调节超弹性温度区间。研究发现,马氏体相变的临界应力( $\sigma_c$ )随温度( $T$ )的变化一般遵循克劳修斯-克拉佩龙方程(Clausius-Clapeyron Equation)<sup>[22]</sup>,其形式为

$$\frac{d\sigma_c}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon \cdot V_m} \quad (1)$$

式中,  $\Delta S$  是母相和马氏体相之间的摩尔熵差,  $\varepsilon$  是由相变引起的应变,  $V_m$  是摩尔体积。因此,从这一方程入手,通过调整相变过程的熵变可以有效改变临界相变应力的温度依赖性。目前较为成功的例子是通过改变磁熵实现上述熵调控过程,这已经在 Fe-Mn-Al-Ni-(Cr)<sup>[23-24]</sup>、Ni-Co-Fe-Ga<sup>[25-29]</sup> 及 Ni-Co-Mn-Sn<sup>[30]</sup> 体系中得到了验证。

需要指出的是,上述三种思路并不是完全互斥的。换言之,在调整材料的成分、含量和制备,以及加工和热处理工艺的时候,不可避免地同时影响材料的相变温度、临界滑移应力、临界相变应力的温度依赖性。而在本文综述的内容中,对各个思路的举例仅是因为其在此方面的影响较为显著,因此提请读者加以甄别。

此外,我们必须认识到,虽然依靠实验方法,在拓宽超弹性服役温度区间方面已经取得了一定的进展,但由于当前技术限制,仅仅依赖实验手段仍难以深入解析材料相变等复杂现象的基本机理。这种局限性导致在这类关键材料的研究与开

发过程中,我们仍然大量依赖于传统的“试错法”。这种方法虽然在某些情况下有效,但往往充满不确定性,且效率不高。相比之下,计算模拟技术的应用为我们提供了一个强大的工具。它不仅可以帮助我们宏观到微观层面直观且深入地理解材料性能变化的内在机制,而且能够有效指导新型材料的设计与优化,从而极大地提高研发效率和成功率。然而,从微观尺度理解形状记忆合金的微观形变机制往往受限于模拟方法所采用的哈密顿函数。而这一函数的形式或参数是难以从实验或已有经验中准确获得的。借助于人工智能技术,我们可以降低这一函数的获取难度,或者提高已有函数/模型的准确性。在此基础上,利用已有的多尺度计算模拟方法,我们可以更准确地理解材料的机制,预测材料的行为,加速新材料的开发进程,并在理论和实验之间建立更紧密的联系。

## 2 相关研究进展

针对近年来国内外研究组在从微观尺度模拟揭示形状记忆合金相变机制和力学响应方面的主要研究进展,本章拟从微观尺度模拟方法、形状记忆合金的形变相变微观机制、缺陷动力学演化行为,以及利用人工智能技术进行新型形状记忆合金设计方面展开综述。

### 2.1 形状记忆合金的微观变形机制

利用理论模拟方法,从微观尺度理解形状记忆合金的微观变形机制及其应对新型形状记忆合金的开发,具有重要的作用。然而,现有的通用模拟方法在描述形状记忆合金微观变形方面受制于哈密顿函数。近年来,人们在这一方面取得了一定的进展,例如在分子动力学模拟的势函数和相场模拟自由能方程的建立方面。

其中,韩国成均馆大学的 KO 等人利用修正的嵌入原子势函数模型拟合了钛镍二元形状记忆合金的 B2-B19' 马氏体相变<sup>[31]</sup>,并成功复现了温度和应力诱发的马氏体相变过程。然而,该势函数在描述孪晶界结构和相变温度方面与实验存在较大出入。为解决这一问题,麻省理工学院的

TANG 等人利用人工智能技术,通过深度势能模型,结合大规模第一性原理计算,构建了更加准确的钛镍二元形状记忆合金的势函数<sup>[32]</sup>。该势函数在温度诱发、应力诱发和缺陷诱发的马氏体相变行为方面与实验结果具有显著一致性。而在描述钛镍二元形状记忆合金的相场模拟方面,西安交通大学的 WANG 等人根据钛镍二元合金的相变晶体对称性和少量实验数据,成功开发了描述其相变动力学的自由能方程<sup>[10]</sup>。这些工作为理解形状记忆合金的微观变形机制和动力学行为打下了坚实的基础。

### 2.2 应变玻璃合金的微观机制

应变玻璃合金是在原有形状记忆合金的基础上通过引入额外的缺陷,从而达到应变的无序态。在这种状态下,长程的马氏体相无法形成,无法探测到温度诱发的马氏体相变行为。尽管应变玻璃与结构玻璃有诸多类似之处,但是形成应变玻璃的高掺杂并非结构玻璃形成的必要条件。因此,如何理解应变玻璃合金中掺杂的作用是理解应变玻璃微观形成机制的关键。我们已经认识到,掺杂原子可以从两方面影响应变玻璃合金转变:一方面,掺杂原子可以改变马氏体的全局热力学稳定性,这通常被描述为化学效应;另一方面,“随机场”的形成决定了局部马氏体变体的发展,这被称为局部场效应。然而,这些认识仍非应变玻璃合金在原子尺度的微观形成机制。

西安交通大学的 ZONG 等研究者通过分子动力学方法<sup>[12]</sup>,从原子尺度初步探索了应变玻璃合金的形成过程。原子模拟采用具有立方-正交结构马氏体相变的模型材料,在其中随机添加一定量的置换原子形成晶体中的点缺陷,并使用嵌入原子势函数(EAM)来描述合金中各原子间的相互作用。通过观察降温过程中的原子图像演化,发现应变玻璃合金转变具有如图 2 所示的物理过程:高温下,应变网络没有发生渗流(图 2(a)、2(c)和 2(e)),即没有形成全局互联的应变网络;而在玻璃化转变温度以下,应变网络发生了渗流,点缺陷所诱发的应变微区的空间连接构成了全局的应变网络(图 2(b)、2(d)和 2(f)),而应变

网络之间的区域则转变为短程有序的马氏体纳米畴(图 2(d) 中黄绿色原子区域),进而形成了应变网络-短程马氏体畴复合结构。借助于球差校

正高分辨电子显微镜,从实验上在 TiPdCr 应变玻璃合金中直接观察到了渗流应变网络的存在,这与计算机模拟的结果一致。

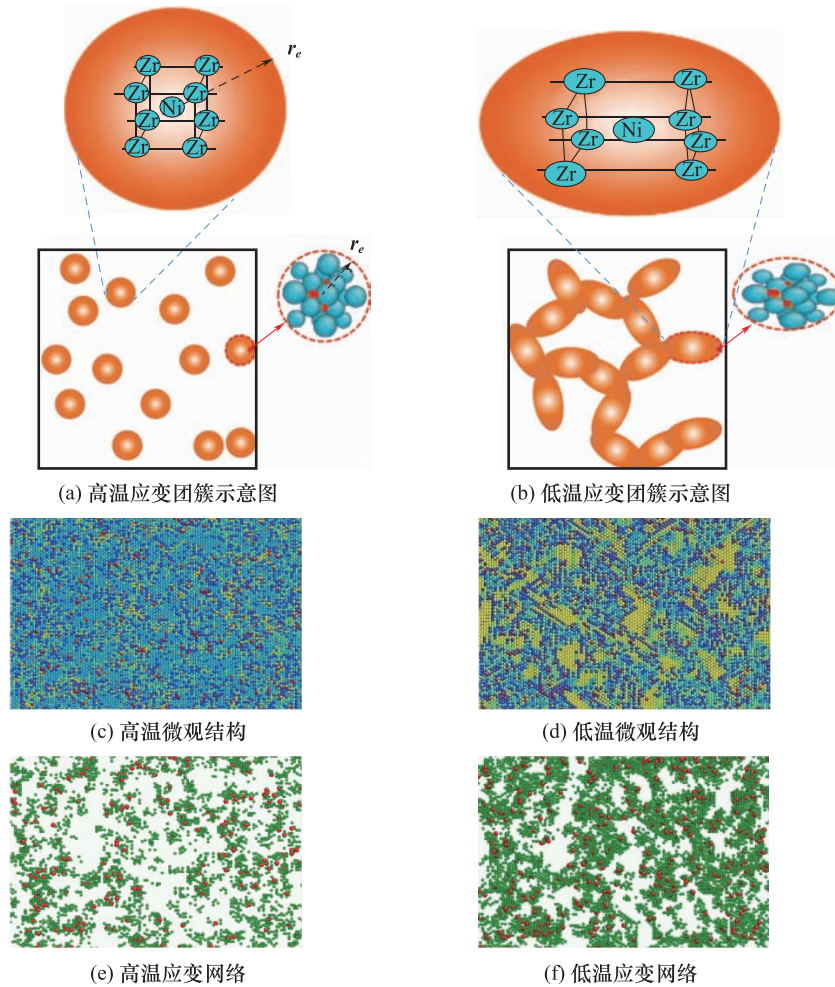


图 2 应变玻璃合金形成的原子机制<sup>[12]</sup>

基于对上述结构的准确把握,作者提出了对应变玻璃合金的宽温域超弹性的理解。具体来讲,点缺陷的加入会导致附近的晶体结构发生晶格畸变;如果把单个点缺陷诱发的晶格畸变区域定义为应变微区的话,在高温下,由于热起伏的影响,单个点缺陷周围的应变微区很小;随机分布的多个点缺陷所产生的应变场的共同作用就会形成如图 2(c) 所示的空间网络,即应变网络。随着温度的降低,热起伏影响降低,单个点缺陷周围的应变微区会逐渐变大,当点缺陷的浓度超过某一临界浓度,这些应变网络会发生渗流(Percolation),

从而形成全局化的应变网络(即渗流应变网络),进而造成短程马氏体畴的冻结。相对于长程马氏体畴而言,这种应变网络在相当宽的温度区间存在,并且可能具有更高的弹性模量(由于缺陷浓度较高),因此可以在变形过程中对短程马氏体畴产生约束或提供回复力,导致其产生对外场的可回复响应,进而产生宽温域内的可回复变形。

### 2.3 马氏体相变尺寸效应的微观起源

尽管形状记忆合金的相变行为的尺寸效应早已被发现,特别是在 2013 年,香港科技大学的

AHADI 报道了 TiNi 形状记忆合金的超弹性行为随晶粒尺寸大小的演化规律<sup>[13]</sup>。研究发现,当晶粒尺寸适当减小时,确实能够拓宽超弹性的服役温度区间。然而,与此同时,该课题组还报道了一个现象,当晶粒尺寸小于某个临界尺寸时(对于 TiNi 合金,约为 60 nm),应力诱发马氏体相变变得连续,超弹性滞后消失,与此同时,超弹性的温度区间大大拓展。几乎与这一工作同期发表的分子动力学模拟工作<sup>[33]</sup>也指出,当 TiNi 合金纳米颗粒的直径小于某一临界尺寸时,会有类似的现象。分子动力学模拟清晰地给出了这一变化的原子机制,下面主要对这一工作进行概述。

西安交通大学的 ZHANG 等研究者通过分子动力学方法针对不同直径(1.5 ~ 20 nm)的形状记忆合金纳米颗粒进行了应力诱发马氏体相变的模拟<sup>[33]</sup>。研究发现,存在一临界尺寸,当颗粒直径小于这一临界尺寸时,颗粒确实表现出无滞后的超弹性行为,而当颗粒直径大于等于这一临界尺寸时,则有可能出现正常的有滞后的超弹性行为或者马氏体的退孪晶变形行为(变形不可回复)。图 3 所示为形状记忆合金中应力诱发马氏体相变的尺寸效应。图 3(a)所示为 300 K 下不同尺寸形状记忆合金颗粒的力学行为。在此温度下,临界尺寸约为 3.4 nm。此时需要注意的是,当颗粒直径明显大于这一临界尺寸时(8.6 nm),对变形后的颗粒进行卸载,其变形并未回复,而在更高温度下,该颗粒才表现出变形可回复的超弹性行为(图 3(a)插图)。这说明,颗粒尺寸不仅影响其超弹性行为,还影响其相变温度,具体可以参考 ZHANG 等人发表成果<sup>[33]</sup>。

图 3(b)和 3(c)分别为 300 K 下,不同直径的形状记忆合金颗粒随加载-卸载过程的主应变的变化情况。从图中可以明显地看出,当颗粒尺寸小于临界尺寸时,三个方向的主应变均为连续变化,而当颗粒直径与临界尺寸相当时,主应变出现了明显的突跳。这一变化说明,随着颗粒尺寸的减小,相变变得更加连续。作者观察到,在接近表面的区域,原子晶格的畸变减缓了马氏体相变的速率。这种现象在材料尺寸低于一个特定阈值

时表现出类似于临界点的特性,从而可以观察到无迟滞的超弹性特征。

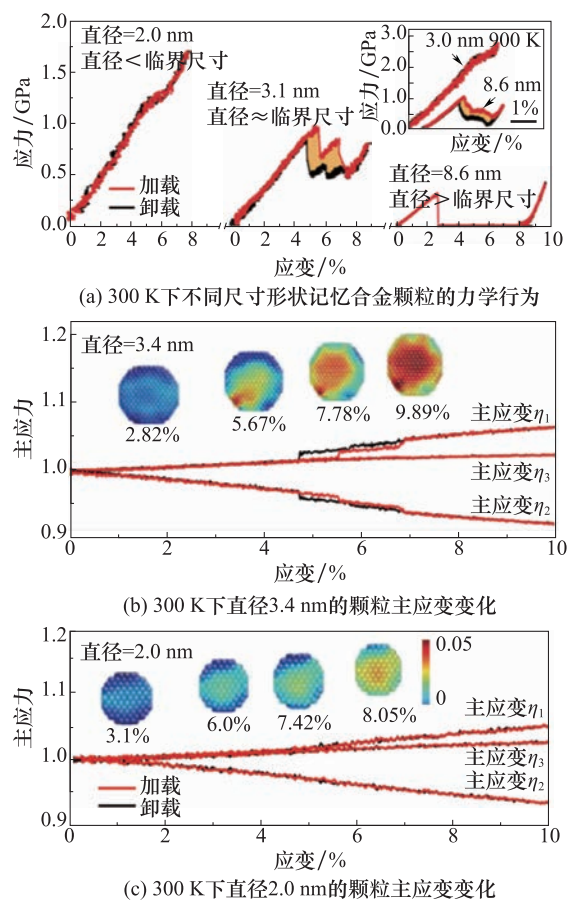


图 3 形状记忆合金中应力诱发马氏体相变的尺寸效应<sup>[33]</sup>

## 2.4 新型应力诱发马氏体相变调控方式

计算模拟不仅能够针对实验中的现象提供更为深刻的理解,还能够预测一些实验中未发现的新现象。例如,西安交通大学的 DONG 等研究者<sup>[34]</sup>受异质结构材料的启发,通过相场模拟发现,在含有过量 Ni 元素的 TiNi 形状记忆合金中,由于  $Ti_3Ni_4$  析出相可以快速溶解,因此,在较短时间的固溶处理后,能够在体系中留下明显的成分起伏。这种成分起伏能够使马氏体相变变得更加连续,进而能够获得宽温域下的超弹性行为。图 4 所示即为相场模拟所预测的  $Ti_3Ni_4$  析出相在固溶处理时的溶解过程。在图 4 中,第一排与第三排图像为结构随时间的演化过程,第二排与第四排图像为成分分布随时间的演化过程。

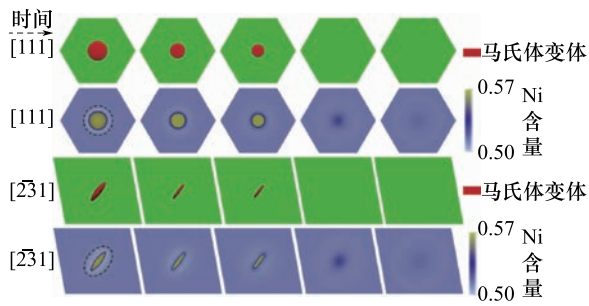
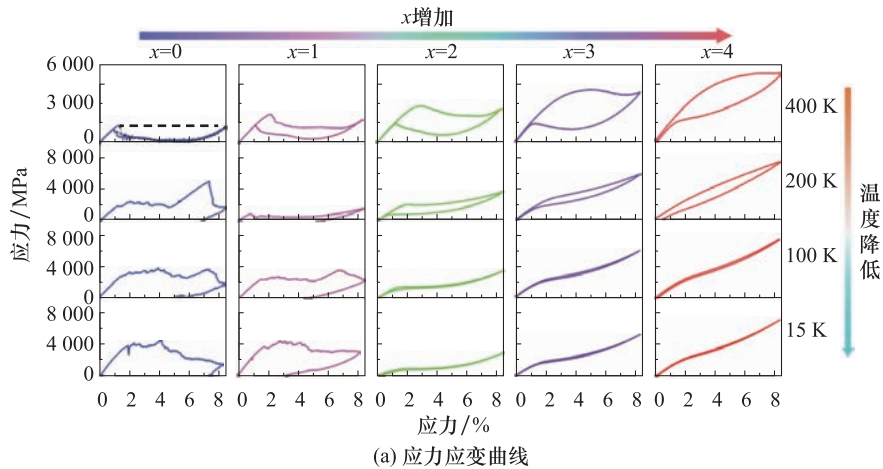


图 4 相场模拟所预测的  $Ti_3Ni_4$  析出相在固溶处理时的溶解过程<sup>[34]</sup>

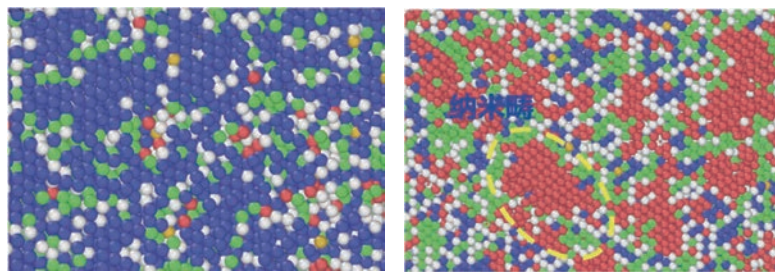
通过对具有成分起伏的结构进行应力诱发马氏体相变模拟发现,体系内由于存在明显的成分梯度,导致体系内不同微区的临界相变应力不同,因此,随加载过程的变化,其应力诱发的马氏体相变呈现连续相变的特征;卸载过程也是类似。研究发现,通过调控成分起伏,可以有效调控应力诱

发马氏体相变(超弹性)行为,使材料在较宽的温度范围内存在较好的变形回复能力。作者也通过实验对模拟结果进行了验证,进一步证实了模拟结果预测的可靠性。这一结果提供了通过沉淀溶解设计成分调制来改变形状记忆合金的力学特性的简单方法。

西安交通大学的 TAO 等人<sup>[35]</sup>通过分子动力学模拟发现,在过量掺杂的 TiNi 合金中,还存在一种有别于应变玻璃合金的物质状态。图 5 所示为 TiNi 基形状记忆合金随掺杂缺陷 Nb 元素增多,体系的应力应变曲线以及微观结构的演化规律。通过更高密度的缺陷掺杂,可以使材料处于一种亚稳状态,处于该状态的材料具有非常优异的超弹性行为,如图 5(a)所示。在 TiNi 合金中通过不同掺杂量可以有效减小超弹性的滞后行为,并且拓宽超弹性的温度区间。



(a) 应力应变曲线



(b) 高密度缺陷掺杂

(c) 低密度缺陷掺杂

图 5 分子动力学模拟预测的宽温域超弹性<sup>[35]</sup>

虽然与应变玻璃合金类似,这一亚稳状态也是通过掺杂实现的,但是其微观原子机制却明显不同。图 5(b)显示了在低温下,亚稳状态的合金

主要仍然以母相状态存在。这一结构与应变玻璃合金的微观结构明显不同。应变玻璃合金的微观结构为纳米马氏体畴被限定在应变网络中(如图

5(c)所示)。关于这一状态的形成,可做如下简单理解,当掺杂量较小时,每个杂质原子能够引起的晶格畸变范围会较为自由,当温度降低时,畸变区发生渗滤,形成应变玻璃合金。然而,当掺杂密度足够高时,体系内不同区域均会产生晶格畸变,这些晶格畸变区又会产生较强的相互作用,因此,在降温时,体系内纳米尺度的马氏体畴都难以形成,整体结构均处于一种亚稳状态。而这一亚稳状态在外加应力作用下,会发生均匀且连续的马氏体相变,进而产生这种超低滞后超弹性行为。由于这一状态可以稳定存在于极低温度下,因此,这一机制又大大扩展了该超弹性的工作区间。这种超弹性行为对加载方向和晶粒尺寸(低于 15 nm)不敏感,展示了实现具有大可回复应变的超低滞后超弹性对形状记忆合金的潜在应用前景。

除对传统形状记忆合金进行改性外,通过计算模拟还能够发现基于新原理的形状记忆效应和超弹性行为。例如在金属纳米线中,研究者发现了在纳米尺度上表面能的自发降低驱动引起的拉伸超弹性行为。这一行为首先在面心立方金属纳米线中被模拟预测<sup>[36-37]</sup>,之后也在体心立方和密排六方金属纳米线中被发现<sup>[38-40]</sup>。值得一提的是,西安交通大学的 LI 等人<sup>[38]</sup>发现,在难熔体心立方金属中存在的此类超弹性行为有望应用于超高温形状记忆合金(由于这些材料均具有较高的熔点),可以大大拓展其应用的温度范围。然而,该机制下的超弹性行为仅能够在直径 5 nm 以下的纳米线中出现,并且单轴应力的加载状态在实际应用中也较为少见,这对其应用也具有一定的限制。而西安交通大学的 YANG 等人在后续的研究中发现,当金属纳米线在承受非均匀变形(弯曲或扭转)时,体系内形成的特殊结构的高能界面能够驱动变形回复<sup>[41-43]</sup>,利用该机制,通过设计具有高密度孪晶界的新材料,可以期待在超过 5 nm 限制的更大尺度上实现超弹性行为。目前已有实验结果证实了这两类新型超弹性行为的存在,为在更广泛的温度范围内实现超弹性提供了新的思路。

## 2.5 新型形状记忆合金的智能设计

一般认为,钛镍二元合金的超弹性滞后较小、

服役温度有限,需要应用上述探明的机理来理解引入新合金元素或调整材料微观结构和加工工艺的必要性。然而,随着化学复杂性的增加,简单的元素组合或调整材料微观结构使得实验过程过于庞大,因此,传统的基于直觉和反复试错引导的材料开发方法变得不切实际。西安交通大学的 XUE 等人针对这一问题,创新地提出了融合领域知识和自适应算法的新型材料智能设计策略<sup>[44]</sup>。这一策略使用推断和全局优化来平衡搜索空间的开发和探索之间的权衡,通过紧密结合实验的自适应设计,顺序识别下一个实验或计算,来有效地导航复杂的搜索空间,从而加速发现过程。

以低热滞后的 NiTi 基形状记忆合金开发为例,利用该方法仅通过 9 次实验迭代反馈和 36 个已知实验数据,就能够从约 80 万种不同的潜在成分中快速筛选出  $\text{Ti}_{50.0}\text{Ni}_{46.7}\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{2.3}\text{Pd}_{0.2}$  这一体系<sup>[44]</sup>,其热滞后仅为 1.84 K。这不仅提高了形状记忆合金的能量利用效率,更重要的是展示了数据驱动材料发现在提高研发效率、降低实验成本方面的巨大优势。

## 3 展望

综合来看,计算机模拟技术在形状记忆合金(SMA)的设计领域显示出了极大的潜力,特别是在开发适用于深空探测任务的宽温域和大滞后超弹性合金方面。借助多尺度计算机模拟技术,我们可以在不同层面上精确地模拟和优化 SMA 的性能,设计出既能够适应极端宇宙环境又能够保持稳定性的先进合金材料。

近年来,人工智能(AI)技术的快速发展为使用计算机模拟研发新型形状记忆合金敞开了创新的大门。AI 技术的集成显著提升了模拟的精确度和效率,使我们能够在更为复杂的环境下预测合金的性能。通过深度学习和机器学习算法,AI 能够从众多实验数据中提炼知识,辨识出影响 SMA 性能的关键因素,并据此预测新型合金的表现。这意味着我们能够在未实际制造和测试这些合金的情况下,预测它们在极端温度和压力条件下的性能。此外,AI 的介入还能优化合金的微观



结构设计,从而提升材料的整体性能和寿命。通过 AI 的迅速迭代和优化过程,我们能更快地发现最佳的合金配方和加工方法,显著缩短研发周期,降低成本。AI 辅助的计算机模拟不仅为形状记忆合金的研发带来了革命性的潜力,也为深空探测技术的发展开拓了新的前景,有望彻底改变我们探索宇宙的方式。

## 参考文献 (References)

- [1]“中国学科及前沿领域发展战略研究(2021—2035)”项目组. 中国空间科学 2035 发展战略[M]. 北京: 科学出版社, 2024: 14–21.
- [2]The-little-tires-that-could-go-to-mars [EB/OL]. (2020–05–07) [2024–01–15]. <https://www.nasa.gov/solar-system/the-little-tires-that-could-go-to-mars/>.
- [3]Nickel-titanium shape memory alloy spring tire designed for Mars rover[EB/OL]. (2017–11–30) [2024–01–15]. [https://www.asminternational.org/smsr/newswire/-/journal\\_content/56/10180/29578482/NEWS/](https://www.asminternational.org/smsr/newswire/-/journal_content/56/10180/29578482/NEWS/).
- [4]OTSUKA K, REN X B. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. Progress in materials science, 2005, 50(5): 511–678.
- [5]WANG H, HUANG H Y, SU Y J. Tuning the operation temperature window of the elastocaloric effect in Cu-Al-Mn shape memory alloys by composition design[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154265.
- [6]SARKAR S, REN X B, OTSUKA K. Evidence for strain glass in the ferroelastic-martensitic system  $Ti_{50-x}Ni_{50+x}$  [J]. Physical review letters, 2005, 95(20): 205702.
- [7]FRENZEL J, GEORGE E P, DLOUHY A, et al. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys [J]. Acta Materialia, 2010, 58(9): 3444–3458.
- [8]ZHOU Y M, XUE D Z, DING X D, et al. High temperature strain glass in  $Ti_{50}(Pd_{50-x}Cr_x)$  alloy and the associated shape memory effect and superelasticity [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(15): 151906.
- [9]WANG Y, REN X B, OTSUKA K. Shape memory effect and superelasticity in a strain glass alloy [J]. Physical review letters, 2006, 97(22): 225703.
- [10]WANG D, HOU S, WANG Y, et al. Superelasticity of slim hysteresis over a wide temperature range by nanodomains of martensite [J]. Acta materialia, 2014, 66: 349–359.
- [11]LIANG Q L, WANG D, ZHANG J, et al. Novel B19' strain glass with large recoverable strain [J]. Physical Review Materials, 2017, 1(3): 033608.
- [12]ZONG H, WU H J, TAO X F, et al. Percolated strain networks and universal scaling properties of strain glasses [J]. Physical review letters, 2019, 123(1): 015701.
- [13]AHADI A, SUN Q P. Stress hysteresis and temperature dependence of phase transition stress in nanostructured NiTi—effects of grain size [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(2): 021902.
- [14]AHADI A, KAWASAKI T, HARJO S, et al. Reversible elastocaloric effect at ultra-low temperatures in nanocrystalline shape memory alloys [J]. Acta Materialia, 2019, 165: 109–117.
- [15]HUA P, XIA M, ONUKI Y, et al. Nanocomposite NiTi shape memory alloy with high strength and fatigue resistance [J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(4): 409–413.
- [16]ZHU Y, LIU J L, LI X D, et al. Improving the temperature stability of superelastic stress of Cu-Al-Mn shape memory alloy in a wide temperature rang by torsion pre-deformation [J]. Materials Letters, 2023, 341: 134214.
- [17]SUTOU Y, KOEDA N, OMORI T, et al. Effects of aging on stress-induced martensitic transformation in ductile Cu-Al-Mn-based shape memory alloys [J]. Acta Materialia, 2009, 57(19): 5759–5770.
- [18]KARACA H E, SAGHAIAN S M, DED G, et al. Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy [J]. Acta Materialia, 2013, 61(19): 7422–7431.
- [19]PANG Y, XIAO Z, JIA Y L, et al. Hot deformation behavior of a CuAlMn shape memory alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 156161.
- [20]FIRSTO G S, KOSORUKOVA T A, KOVAL Y N, et al. High entropy shape memory alloys [J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2: S499–S503.
- [21]CHEN C H, CHEN Y J. Shape memory characteristics of  $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$  high entropy shape memory alloy [J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 185–189.
- [22]WOLLANTS P, BONTE M D, ROOS J R. A thermodynamic analysis of the stress-induced martensitic transformation in a single crystal [J]. International Journal of Materials Research, 1979, 70(2): 113–117.
- [23]OMORI T, ANDO K, OKANO M, et al. Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys [J]. Science, 2011, 333(6038): 68–71.
- [24]XIA J, NOGUCHI Y, XU X, et al. Iron-based superelastic alloys with near-constant critical stress temperature dependence [J]. Science, 2020, 369(6505): 855–858.
- [25]MONROE J A, KARAMAN I, KARACA H E, et al. High-temperature superelasticity and competing microstructural mecha-

- nisms in  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  shape memory alloy single crystals under tension[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(6): 368–371.
- [26] WANG D P, CHEN X, NIE Z H, et al. Transition in superelasticity for  $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  alloys due to strain glass transition[J]. *Europhysics Letters*, 2012, 98(4): 46004.
- [27] KROOß P, KADLETZ P M, SOMSEN C, et al. Cyclic degradation of  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  high-temperature shape memory alloy: on the roles of dislocation activity and chemical order[J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2016, 2: 37–49.
- [28] CHEN H Y, WANG Y D, NIE Z H, et al. Unprecedented non-hysteretic superelasticity of [001]-oriented NiCoFeGa single crystals[J]. *Nature materials*, 2020, 19(7): 712–718.
- [29] ZHANG X Y, CHEN H Y, NIU Y R, et al. Ultra-wide-temperature-range superelasticity and intrinsic two-way shape memory effect in Co-Ni-Ga microwires[J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 120(15): 151903.
- [30] SARKAR S K, AHLAWAT S, KAUSHIK S D, et al. Magnetic ordering of the martensite phase in Ni-Co-Mn-Sn-based ferromagnetic shape memory alloys[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019, 32(11): 115801.
- [31] KO W S, GROBOWSKI B, NEUGEBAUER J. Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition[J]. *Physical Review B*, 2015, 92(13): 134107.
- [32] TANG H, ZHANG Y, LI Q J, et al. High accuracy neural network interatomic potential for NiTi shape memory alloy[J]. *Acta Materialia*, 2022, 238(1): 118217.
- [33] ZHANG Z, DING X D, SUN J, et al. Nonhysteretic superelasticity of shape memory alloys at the nanoscale[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(14): 145701.
- [34] DONG T J, ZHAO T F, LIANG C X, et al. Composition Modulation Induced Superelasticity Over a Wide Temperature Due to Precipitate Dissolution[J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2023, 9: 321–323.
- [35] TAO X F, YANG Y, ZONG H X, et al. Molecular dynamics simulations of ultralow hysteretic behavior in super-elastic shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2022, 232: 117973.
- [36] LIANG W W, ZHOU M, KE F J. Shape memory effect in Cu nanowires[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(10): 2039–2043.
- [37] PARK H S, GALL K, ZIMMERMAN J A. Shape memory and pseudoelasticity in metal nanowires[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(25): 255504.
- [38] LI S Z, DING X D, DENG J K, et al. Superelasticity in bcc nanowires by a reversible twinning mechanism[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(20): 205435.
- [39] LI S Z, DING X D, LI J, et al. High-efficiency mechanical energy storage and retrieval using interfaces in nanowires[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1774–1779.
- [40] LI S Z, DING X D, LI J, et al. Inverse martensitic transformation in Zr nanowires[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(24): 245433.
- [41] YANG Y, LI S Z, DING X D, et al. Interface driven pseudo-elasticity in  $\alpha$ -Fe nanowires[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(5): 760–767.
- [42] YANG Y, LI S Z, DING X D, et al. Twisting of pre-twinned  $\alpha$ -Fe nanowires: from mild to wild avalanche dynamics[J]. *Acta Materialia*, 2020, 195: 50–58.
- [43] YANG Y, SUN J, DING X D. Superelasticity Induced by a Strain Gradient[J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2023, 9: 231–239.
- [44] XUE D Z, BALACHANDRAN P V, HOGDEN J, et al. Accelerated search for materials with targeted properties by adaptive design[J]. *Nature Communication*, 2016, 7: 11241.

#### 作者·者·简·介



丁向东 (1970–), 男, 河南三门峡人, 教授, 主要研究方向为材料的形变与相变行为。

E-mail: dingxd@mail.xjtu.edu.cn

杨洋 (1992–), 男, 河北保定人, 助理教授, 主要研究方向为微纳尺度材料的形变与相变行为。

E-mail: yangymse@xjtu.edu.cn

陶雪飞 (1993–), 女, 山东滨州人, 博士研究生, 主要研究方向为应变玻璃合金的动力学行为。

E-mail: taoxuefei@stu.xjtu.edu.cn

宗洪祥 (1987–), 男, 江苏泰州人, 教授, 主要研究方向为材料的形变与相变。

E-mail: zonghust@mail.xjtu.edu.cn

责任编辑: 尚闯兵