http://bhxb.buaa.edu.cn jbuaa@buaa.edu.cn
**DOI**: 10.13700/j.bh.1001-5965.2025.0565

# 宽温域超弹性形状记忆合金设计优化研究进展

钱明芳[1,2]，尹钊[1]，王桂松[1]，张学习[1,3,*]，耿林[1,3,4]

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院，哈尔滨 150001；2. 哈尔滨工业大学 材料结构精密焊接与连接全国重点实验室，哈尔滨 150001；3. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室，哈尔滨 150001；4. 哈尔滨工业大学 苏州研究院，苏州 215104)

**摘 要**：超弹性是形状记忆合金最重要的功能特性之一，其本质来源于应力诱导的可逆热弹性马氏体相变。超弹性温度窗口主要受合金化学成分与微观组织结构的协同影响。为此，系统回顾了近10年来具有宽温域超弹性特性的多类形状记忆合金体系的发展现状，重点比较了不同合金在超弹性温度窗口、可恢复应变大小及临界应力对温度的依赖性等关键性能参数方面的差异与特点。通过对比分析，为新型宽温域超弹性形状记忆合金的设计、制备与工程应用提供了理论支持与实践参考，并对该领域未来的发展方向进行了展望。

**关 键 词**：形状记忆合金；超弹性；宽温域；马氏体相变；组织调控
**中图分类号**：TB31; TB34; TB381
**文献标志码**：A **文章编号**：1001-5965(2026)10-3313-16

形状记忆合金(shape memory alloy, SMA)因其独特的形状记忆效应和超弹性特性，在航空航天、汽车、医疗器械等领域受到广泛关注[1-3]。SMA的超弹性是指材料在外力作用下发生可逆的大应变(通常4%～8%，甚至更高)，卸载后几乎完全恢复原始形状，而无需加热恢复的一种力学行为，其源于应力诱导马氏体相变(stress-induced martensitic transformation, SIMT)。施加外载时，母相转变为马氏体，产生显著的非线性变形；卸除外载后，马氏体因热力学不稳定性自发逆转变为奥氏体，从而实现形变恢复[4]。需要说明的是，本文所讨论的“超弹性(superelasticity)”是材料学和SMA研究领域普遍采用的术语，特指由应力诱导的可逆马氏体相变所导致的可恢复应变行为[4-5]，而非力学学科中多用于橡胶、高分子、软组织等高弹性体的“超弹性(hyperelasticity)”概念，高弹性体的超弹性主要来源于分子链的拉伸与收缩，通常可用超弹性本构模型来描述[6-7]。

根据应力-应变曲线的特征，SMA的超弹性可分为宽滞后型与窄滞后型2类。宽滞后超弹性通常伴随着一级马氏体相变[8-10]，具有明显的应力滞后，可在循环加卸载过程中形成应力-应变环，从而实现机械能耗散，可应用于被动阻尼和缓冲器件[11-13]。相比之下，窄滞后或近线性超弹性通常与应力诱导弱马氏体相变或连续马氏体相变有关[14-17]，其应力响应更平滑、滞后更小，适用于对灵敏度、精度、循环稳定性和能量效率要求较高的精密工程场景[16]。

考虑到SMA广泛的应用领域，其实际应用往往涉及多变或极端的温度环境。例如，民用汽车中发动机舱的温度可达233～398 K，驾驶舱区域通常处于233～358 K之间[18]。而在深空探测等极端场景下，SMA器件需面对更严峻的环境挑战，如火星地表温度波动范围为120～290 K，月球昼夜温差甚至高达100～400 K[19-20]。因此，为实现SMA在复杂工况下的功能响应，亟须开发具有宽温域超弹性的合金体系。调控材料的成分、相变特征、进行组织

**收稿日期**：2025-08-13；**录用日期**：2025-10-24；**网络出版时间**：2025-10-30 10:13
**网络出版地址**：link.cnki.net/urlid/11.2625.V.20251029.1512.002
**基金项目**：国家重点研发计划(2022YFB3805701)；国家自然科学基金(52371182,51701052)；黑龙江省自然科学基金(YQ2024E014)；黑龙江省头雁创新团队项目
* **通信作者**. E-mail：xxzhang@hit.edu.cn

*引用格式：钱明芳，尹钊，王桂松，等. 宽温域超弹性形状记忆合金设计优化研究进展[J]. 北京航空航天大学学报，2026，52(10)：3313-3328. Qian M F，Yin Z，Wang G S，et al. Progress in design and optimization of wide-temperature-range superelastic shape memory alloys[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics，2026，52(10)：3313-3328 (in Chinese).*

结构设计，已成为构建适应多温区环境功能器件的关键手段。

尽管近年来已有诸多宽温域超弹性 SMA 的研究工作，但目前仍缺乏系统综述不同合金体系在超弹性温度窗口调控方面的最新进展的文献。过去 10 年间，宽温域超弹性 SMA 的研究取得了长足发展，本文旨在系统总结上述研究成果，特别是围绕合金设计理念、组织调控手段、制备工艺路径等方面进行归纳与分析，为未来高性能宽温域超弹性 SMA 的研究提供理论指导与设计思路。需要说明的是，本文以超弹性温度窗口大于 100 K 作为宽温域超弹性 SMA 的评判标准，据此标准筛选了目前研究较为系统、代表性强的合金体系，包括 Ni-Ti 基、Cu 基、Fe 基、Ni 基、Co-Cr-Al-Si、Mg-Sc 及 Ti-Al-Cr 等 SMA，并对其超弹性温度窗口、微观组织结构演化机制与适用工况进行比较分析，力求系统呈现该领域研究进展。

## 1 SMA 宽温域超弹性产生的途径

马氏体相变是一种典型的一级相变，具有明显的温度和应力滞后，这种特性限制了超弹性在宽温域内的稳定表现。因此，为实现宽温域超弹性功能，有必要采取策略性设计以有效拓宽 SMA 的超弹性温度窗口。

通常而言，SMA 的超弹性温度窗口由 2 个界限决定，如图 1 所示。下限温度由逆马氏体相变结束温度 $A_f$ 控制，当环境温度低于 $A_f$ 时，材料超弹性行为迅速减弱甚至消失，转而表现为形状记忆效应。上限温度则由材料屈服强度 $\sigma_s$ 决定，由 Clausius-Clapeyron 关系[4] 可知，SIMT 的临界应力 $\sigma_c$ 随温度升高而增加，而 $\sigma_s$ 则趋于下降。当二者相等时，即标志着达到超弹性的温度上限。超过此温度，塑性变形（如位错滑移）优先于 SIMT 发生，材料超弹性

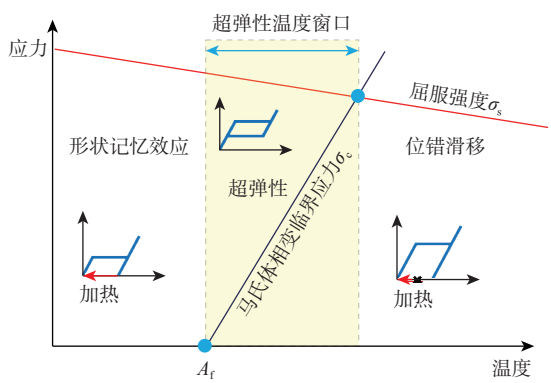



图 1 温度-应力空间中形状记忆效应和超弹性区域示意图（根据文献 [21] 修正）

Fig. 1 Schematic diagram of shape memory effect and superelastic region in temperature-stress space (modified based on Ref. [21])

迅速衰减[8]。因此，为在更高温度下获得超弹性，必须使材料具备高的屈服强度。综上，降低 $A_f$ 的同时提高 $\sigma_s$，是实现宽温域超弹性的通用策略之一，适用于大多数 SMA。

另外，近年来发展出以组织调控获得应变玻璃（strain glass, STG）转变的超弹性合金，为拓宽超弹性温度窗口提供了另一种有效路径。STG 起源于合金中缺陷（点缺陷、位错、纳米析出相等）引入的随机应力场，其抑制了合金的一级马氏体相变，使得马氏体相变不能形成长程有序相，而是被“冻结”在局域纳米尺度上。STG 具有以下典型特征：①宏观晶体结构不随温度的变化而变化，体现在变温 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）衍射峰保持不变和 DSC 相变峰消失；②纳米尺度有序，体现在透射电子显微镜（transmission electron microscope, TEM）下观察到纳米畴的存在；③零场冷却/场冷却（zero-field cooling/field cooling, ZFC/FC）实验中冷却时遍历性的连续损失；④符合 Vogel-Fulcher 关系的储能模量频散[22-25]。STG 合金表现出窄滞后、宽温域的独特超弹性特性[22-25]。其核心设计理念是在奥氏体基体中引入纳米尺度的马氏体胚（纳米畴），这些稳定存在的微结构单元在宽温度范围内可作为马氏体形核核心，在加载与卸载过程中发生可逆性长大与收缩。这种机制不仅显著降低了 $\sigma_c$ 对温度的敏感性，还有效拓宽了超弹性响应的工作温区。此外，晶粒细化同样有助于降低 $\sigma_c$ 的温度敏感性[26-27]，并提高屈服强度，从而进一步拓宽超弹性温度窗口。

综上所述，拓宽 SMA 的超弹性温度窗口可通过 3 条路径协同实现：①降低马氏体相变温度；②提升合金屈服强度；③降低 $\sigma_c$ 对温度的敏感性。上述策略的结合有利于开发出性能优异的宽温域超弹性材料。

## 2 宽温域超弹性 SMA 研究进展

### 2.1 Ni-Ti 基宽温域超弹性 SMA

Ni-Ti 基 SMA 是目前研究最为广泛的 SMA 体系之一。为拓宽其超弹性温度窗口，研究者主要采用以下策略：①引入适量点缺陷以降低相变温度，并通过固溶强化提升屈服强度；②通过高密度点缺陷或位错诱导材料转变为 STG 合金，以降低 $\sigma_c$ 的温度敏感性；③利用共格纳米析出相和位错双重机制强化基体，提高 $\sigma_s$；④构建复合结构以协同提高超弹性响应性能。通常，这些手段会组合应用以提高 Ni-Ti 基合金在更宽温域内的超弹性表现。

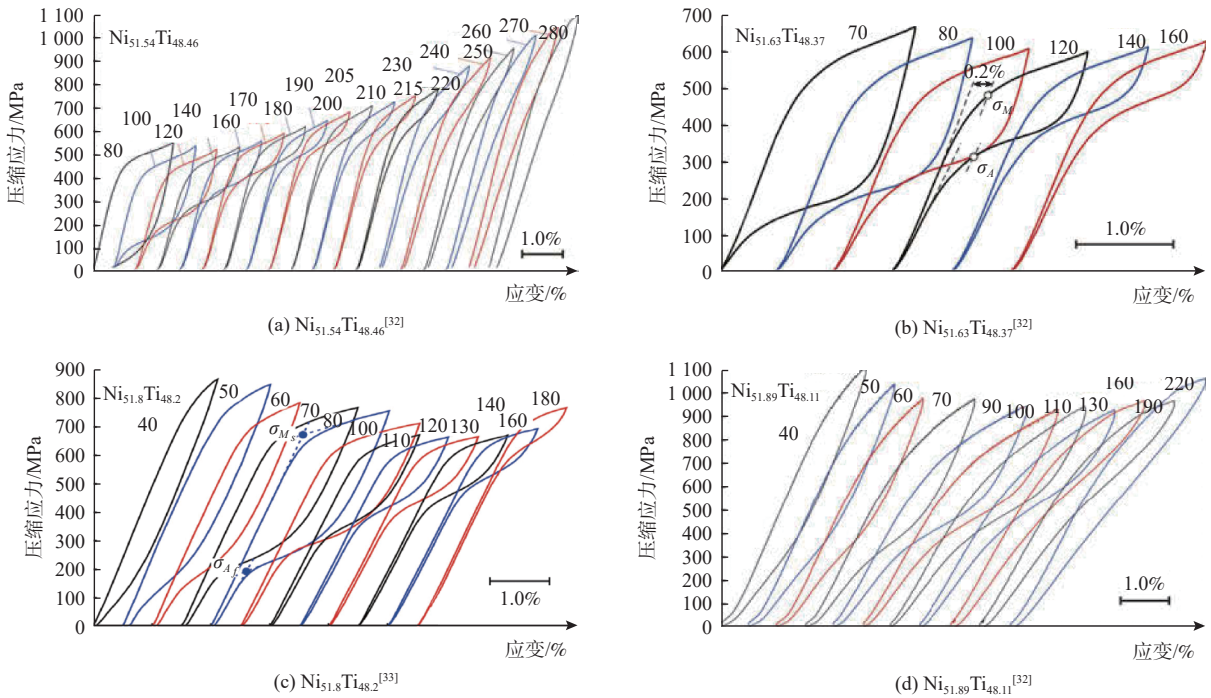
#### 2.1.1 点缺陷掺杂与 STG 机制诱发宽温域超弹性

Ni-Ti 二元合金的相变温度对 Ni 含量极敏感。

在富 Ni 合金中, Ni 的摩尔分数每增加 0.01, 马氏体相变开始温度 $M_s$ 将下降约 100 K[28-29]。然而, 由于富 Ni 合金在 673～773 K 时效处理过程中会析出 $Ni_4Ti_3$ 相, 使基体 Ni 含量下降, 从而导致相变温度再次升高。因此, 为获得具有低相变温度的稳定组织, 通常采用 1 173～1 273 K 高温固溶处理与水淬工艺。这种通过引入点缺陷的方法降低了 Ni-Ti 合金的相变温度, 同时也通过固溶强化效应提高了合金的屈服强度。

当研究者向 Ni-Ti 合金中添加足量 Ni 元素后(Ni 的摩尔分数大于 0.51), 发现了一种新的应变状态, 即 STG[30]。STG 的特征是不发生热致马氏体相变及 B2 基体中存在可长大的马氏体纳米畴。随后, Wang 等[31] 证明, 尽管 STG 本身不会发生自发的长程有序马氏体相变, 但在额外外场(如应力场)的作用下, 仍能够克服局部动态势垒, 从而诱发长程有序的马氏体相变。

Niitsu 等[32-33] 对不同成分高掺杂量富镍 Ni-Ti 固溶态多晶合金进行了深入研究, 通过过量掺杂 Ni 元素使合金处于 STG 状态, 从而获得宽温域超弹性。图 2 为 4 种不同成分 STG 合金在不同温度下的压缩应力-应变曲线, 4 种合金均具有宽温域超弹性特性。图中: 数字表示温度值, 单位为 K。但是, 如图 2(a)所示, 当温度升高至接近室温时, 合金的残余应变随着温度升高而增加, 说明固溶态 Ni-Ti 合金在高温下的强度不够, 温度升高, 位错滑移加剧, 不利于获得较高温度下的超弹性。




(a) $Ni_{51.54}Ti_{48.46}$[32]　(b) $Ni_{51.63}Ti_{48.37}$[32]

(c) $Ni_{51.8}Ti_{48.2}$[33]　(d) $Ni_{51.89}Ti_{48.11}$[32]

图 2　固溶态多晶合金在不同温度下的压缩应力-应变曲线

Fig. 2　Compressive stress-strain curves of solid solution polycrystalline alloys at different temperatures

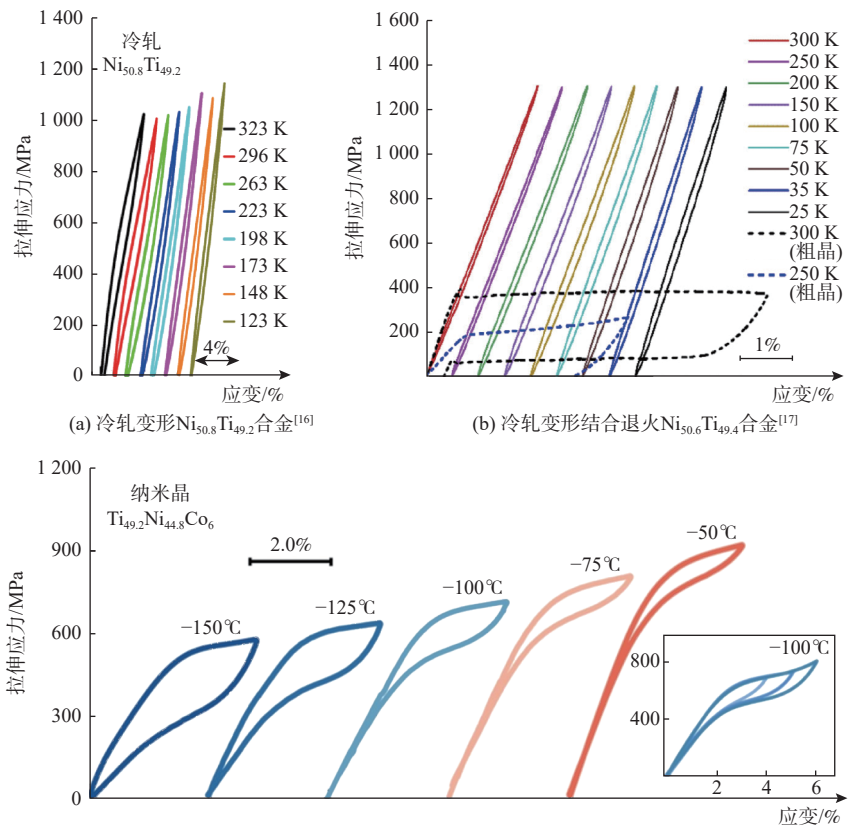
第三元素的添加同样可以降低 SMA 的相变温度, 如 Cu[34-35]、Fe[36-37]、Nb[38]、Sn[39-40]、V[41-42]、Co[43-44]、Cr[43]、Mn[43] 和 Hf[45-46] 等。2016 年, Kimura 等[34] 研究了 $Ti_{50-x}Ni_{40+x}Cu_{10}$ 合金($x$ = 0～3.0)的马氏体相变行为与超弹性, 发现样品中存在 B2→B19、B19→B19'、B2→I 和 I→B19 多种相变过程, 并且在不发生热致相变的 $Ti_{47.6}Ni_{42.4}Cu_{10}$ 合金中检测到宽温域超弹性特性, 温度窗口为 70～200 K, 但当温度低于 100 K 时, 超弹性应变无法完全恢复。最近, Yin 等[39] 报道了具有宽温域超弹性特性的 $Ni_{49.4}Ti_{50.6-x}Sn_x$($x$= 2.5,3)三元合金, 当 Sn 掺杂含量摩尔分数>0.025 时, 合金处于 STG 状态, 其中, $Ni_{49.4}Ti_{47.6}Sn_3$ 合金在 83～298 K 具有约 5.5% 的压缩超弹性特性, 不过, 虽然通过固溶强化效果提高了合金屈服强度, 但高温下合金的超弹性性能仍然不佳。

上述报道中的材料均为固溶态 Ni-Ti 基 SMA, 且在低于室温的环境下展现出良好的宽温域超弹性特性, 但在高温条件下的超弹性表现仍存在明显不足。这主要归因于: 固溶态 Ni-Ti 基合金的屈服强度较低, 当温度升高, 容易发生位错滑移, 从而破坏 SIMT 机制, 导致超弹性性能迅速衰减。因此, 为进一步拓宽 Ni-Ti 基 SMA 的超弹性温度窗口, 亟须通过适当的热-机械处理手段对合金的组织结构进行优化调控, 提升合金的高温屈服强度与结构稳定性, 从而实现更宽温域内的稳定超弹性响应。

### 2.1.2 位错、析出相和纳米晶强化对宽温域超弹性的影响

冷变形是在 Ni-Ti 合金中引入位错等缺陷的一种有效方法，Ni-Ti 基 SMA 中常见的冷变形方法有冷轧、冷拉拔、等通道挤压、高压扭转等。在冷变形过后，一般会进行 473～723 K 的短时退火，退火的目的除了使部分位错回复、恢复超弹性性能外，还有细化晶粒、引入纳米析出相或纳米马氏体畴，提高合金可恢复应变、提高疲劳性能的作用。

Liang 等[15-16]研究了不同冷轧变形量 $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金的相变行为与应力应变响应，当冷轧变形量超过 27% 时，$Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金处于 STG 状态，基体中存在 B19'马氏体纳米畴，在加卸载过程中，纳米畴的连续长大与收缩导致了合金具有近线性超弹性的特征，并且在 123～323 K 范围内获得了约 4% 的可恢复应变（见图 3(a)），指出可以通过“缺陷工程”在 SMA 中诱导 STG 态从而获得优异超弹性。除了室温冷轧变形外，Zhao 等[47]研究了液氮温度冷轧 $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金，对比室温冷轧 NiTi 合金，合金在马氏体状态下更容易产生位错等缺陷，这使得在液氮温度冷轧 13% 变形量即可获得 STG 合金，并在 4.2～475 K 具有宽温域超弹性特性。Ahadi 等[17]报道了严重塑性变形 $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ 合金的宽温域超弹性特性，合金组织由约 5 nm 的奥氏体晶粒、高密度位错及 B19'马氏体纳米畴组成，降温过程中合金发生 STG 转变，最终获得了 25～300 K 范围的近线性超弹性，可恢复应变为 1.5%～2%，如图 3(b)所示。




(a) 冷轧变形$Ni_{50.8}Ti_{49.2}$合金[16]

(b) 冷轧变形结合退火$Ni_{50.6}Ti_{49.4}$合金[17]

(c) 冷轧变形结合退火$Ti_{49.2}Ni_{44.8}Co_6$合金[48]

图 3 不同合金的拉伸应力-应变曲线

Fig. 3 Tensile stress-strain curves of different alloys

2023 年，Dang 等[48]报道了具有大可恢复应变（6%）的宽温域超弹性 $Ti_{49.2}Ni_{44.8}Co_6$ 合金，并展现出较高的绝热温变（10.7 K）和循环稳定性，如图 3(c)所示。合金通过 45% 冷轧变形结合 673 K/1 h 退火处理，最终得到纳米晶、残余位错、纳米 $Ni_4Ti_3$ 析出相共存的组织结构。纳米晶的晶界、Co 原子掺杂和残余位错引起的局部晶格畸变应力场稳定奥氏体母相，降低了相变温度。此外，纳米结构和纳米析出强化了基体，加载过程中有效抑制了位错滑移和形变孪生，使材料在加载与卸载过程中表现出较大的稳定功能响应。

除了冷轧外，还有研究者通过冷拔丝获得具有宽温域超弹性的 Ni-Ti 基 SMA。马之远[49]通过冷拔工艺（变形率 56%）制备了非晶 Ni-Ti-Nb 微丝，随后通过低温退火使非晶合金晶化形成纳米晶，与商用 NiTi 合金相比，晶粒尺寸为 20 nm 的 NiTiNb 微

丝具有超高的 $\sigma_c$, 所有温度下的 $\sigma_c$ 均超过 1.4 GPa, 并且微丝在 77～333 K 的温度范围内具有超弹性。这种特性主要源于纳米尺度成分非均匀对相变热力学、动力学及屈服强度 3 方面的影响。Hu 等[50]设计了一种纳米晶 NiTi/NiTiNbFe 层状复合材料, 在宽温度范围内利用晶格应变匹配和纳米晶强化机制, 通过组合 2 种本身不具有宽温域超弹性的组分, 实现了宽温域超弹性特性(77～413 K), 这种复合机制为制备宽温域超弹性合金提供了另一种可行方法。

### 2.1.3　相变路径调控宽温域超弹性

一般来说, 673～723 K 退火是冷变形 NiTi 合金获得优异超弹性的典型手段。然而, 近年来还有研究者探究了更低温度(如 473～573 K)退火对合金超弹性特性的影响, 并取得了显著的成果。Liang 等[51]对 40% 冷轧变形 $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金在 473 K 退火 2 h 后发现合金在降温过程中发生了两步 STG 转变, 即 B2→R 相 STG→B19'相 STG, 相较更高温度退火合金(发生一级马氏体相变), 这种两步 STG 转变合金在室温具有更好的可恢复应变与循环稳定性, 并在 119～329 K 具有宽温域超弹性, 这种特性源自 473 K 退火合金中 R 相纳米畴和 B19'纳米畴的同时存在。Qian 等[52]对 45% 冷轧变形 $Ni_{50}Ti_{50}$ 合金在 573 K 短时退火 2～10 min 后获得了一种交叉 STG 合金, 这种合金具有宽的工作温度窗口(93～453 K)及大的可恢复应变(4%～6%), 这种特性源于交叉 STG 合金独特的纳米组织演变路径, 冷却过程中, 这种合金内部发生 STG 的结晶过程, 即 STG 缓慢转变为马氏体, 随着温度的降低, 在 B2 母相基体内逐步出现尺寸在数纳米至数十纳米范围的 B19'马氏体结构, 这一过程贯穿于较宽的温度范围, 促进了大可恢复应变与宽工作温度范围的实现。

2024 年, Xu 等[53]报道了一种具有超高强度(1.8 GPa)、超低模量(10.5 GPa)及宽温域(123～423 K)超弹性的双种子 STG(dual seed STG, DS-STG)$Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金, 如图 4 所示, 通过三步法制备获得这种合金, 先将合金拉伸至 50% 伸长率, 随后在 573 K 短时退火 10 min, 获得双交叉 STG(dual crossover STG, DC-STG), 最终将退火的合金再次拉伸 12% 的变形获得 DS-STG, 这种 DS-STG 合金内部具有 R 相和 B19'相 2 类纳米晶种子结构, 该独特的 DS-STG 状态使合金具有类似聚合物的超低模量特性、宽温域超弹性、超过百万次的室温超弹性循环稳定性($5\times10^6$)。

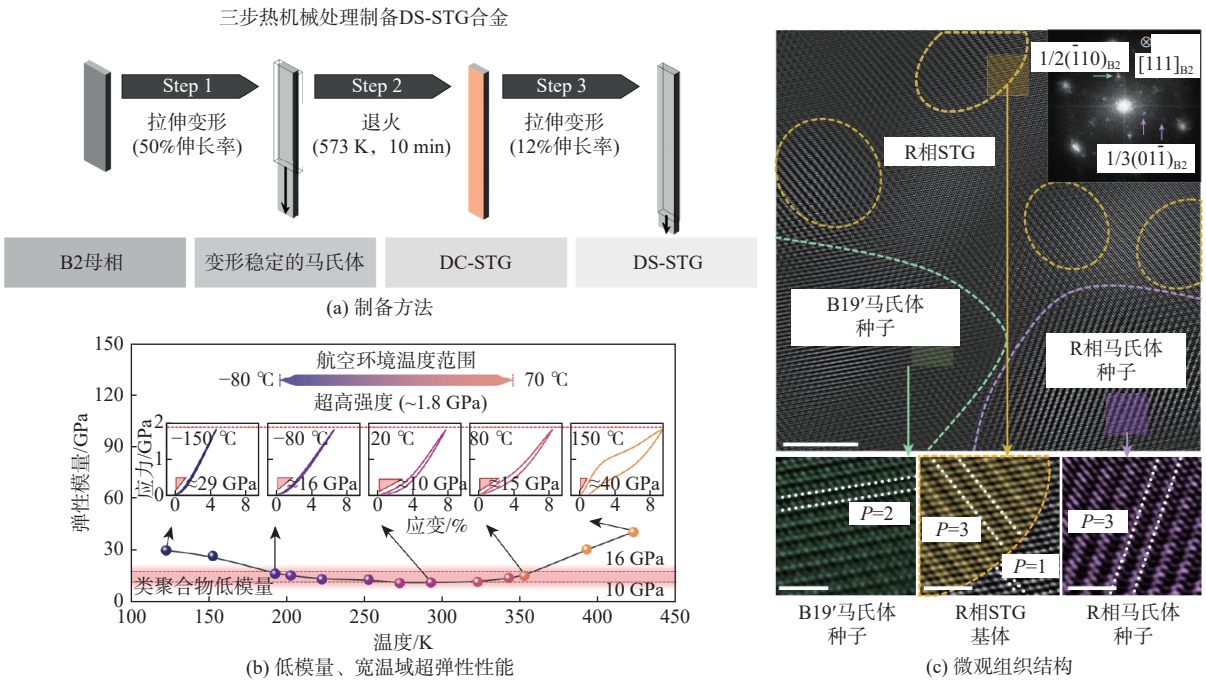



图 4　DS-STG 状态 $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金的制备工艺、性能、组织图[53]

Fig. 4　Preparation process, properties, and microstructure of $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ alloy in DS-STG state[53]

### 2.1.4　小　结

综上所述, Ni-Ti 基 SMA 可通过多种结构调控手段实现宽温域超弹性, 主要包括点缺陷掺杂、位错引入、析出相强化及纳米晶组织设计等, 其本质是通过对合金微观组织的精准调控, 构建出有利于应力诱导相变和形变可逆性的多级结构, 从而实现热力学稳定性与力学响应性能的协同提升。此外, 基于异质结构的复合强化策略, 通过不同功能相的协同效应, 实现材料性能的“功能叠加”, 也是当前实现宽温域超弹性的一种发展方向。

表1对近年来已报道的Ni-Ti基宽温域超弹性合金的关键参数进行了系统归纳。需要指出的是，对于窄滞后型超弹性合金，由于其应力-应变曲线呈现近线性特征，难以明确界定 $\sigma_c$，在 $d\sigma_c/dT$ 斜率统计中不予包含。对于具有凹型 $\sigma_c$-$T$ 的Ni-Ti基合金，分别给出了其在低温段与高温段的斜率数值，下文涉及其他合金体系的统计方式也遵循相同标准。

**表1 宽温域超弹性Ni-Ti基SMA性能参数**

**Table 1 Performance parameters of wide temperature range superelastic Ni-Ti based SMA**

| 成分 | 超弹性温区/K | 可逆应变/% | $\frac{d\sigma_c}{dT}$ /(MPa·K$^{-1}$) | 加载方式 | 状态 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni_{51.89}Ti_{48.11}$ | 40～220 | 3.0～4.0 | −8.77/2.11 | 压缩 | S/STG | [32] |
| $Ni_{51.8}Ti_{48.2}$ | 40～180 | 2.0～2.5 | −2.71/2.50 | 压缩 | S/STG | [33] |
| $Ni_{51.63}Ti_{48.37}$ | 70～160 | ～2.0 | 1.00 | 压缩 | S/STG | [32] |
| $Ni_{51.54}Ti_{48.46}$ | 80～280 | ～2.0 | 3.95 | 压缩 | S/STG | [32] |
| $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ | 123～323 | 3.5～4.0 | | 拉伸 | CD/STG | [16] |
| $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ | 4.2～475 | 2.5～5.0 | | 拉伸 | CD/STG | [47] |
| $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ | 119～329 | 4.0～6.0 | | 拉伸 | CD/STG | [51] |
| $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ | 123～423 | 4.8～8.6 | | 拉伸 | CD/STG | [53] |
| $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ | 25～300 | 1.75～2.2 | | 拉伸 | NG/STG | [17] |
| $Ni_{50}Ti_{50}$ | 93～453 | 4.0～6.0 | | 拉伸 | CD/STG | [52] |
| $Ti_{49.2}Ni_{44.8}Co_6$ | 123～223 | ～4.0 | 3.17 | 拉伸 | CD/NG | [48] |
| $Ti_{47.6}Ni_{42.4}Cu_{10}$ | 70～200 | ～1.5 | −3.25/1.96 | 压缩 | S | [34] |
| $Ni_{49.4}Ti_{48.1}Sn_{2.5}$ | 113～298 | 3.6～5.0 | | 压缩 | S/STG | [39] |
| $Ni_{49.4}Ti_{47.6}Sn_3$ | 83～298 | ～5.5 | | 压缩 | S/STG | [39] |
| NiTiNb | 77～333 | ～5.0 | −2.39/3.19 | 拉伸 | CD/NG | [49] |
| $Ni_{50.2}Ti_{49.8}$/ $Ni_{46}Ti_{47}Nb_3Fe_4$ | 77～413 | 3.0～4.0 | 0.24/2.93 | 拉伸 | CD/NG/CO | [50] |

注：S表示固溶态，CD表示冷变形，NG表示纳米晶，CO表示复合材料。

## 2.2 Fe基宽温域超弹性SMA

SMA的超弹性行为源于其热弹性马氏体相变机制。在冷却过程中，马氏体相逐步扩展长大，而在加热过程中，则可逆地收缩回奥氏体相。这一相变的可逆性是实现可恢复形变的基础。然而，与Ni-Ti基合金不同，大多数Fe基SMA表现出非热弹性的马氏体相变特征，其相变过程通常伴随不可逆的微观结构，导致缺乏可逆应变行为，难以展现典型的超弹性性能。因此，构建热弹性马氏体相变机制是Fe基SMA实现宽温域超弹性的先决条件[54-58]。

研究表明，通过在Fe基合金母相中引入共格析出相，可在局部区域建立稳定的应力场，促使合金发生可逆的热弹性马氏体相变。这一机制为Fe基合金实现超弹性提供了理论基础，并为其宽温域超弹性设计提供了思路。

### 2.2.1 Fe-Mn-Al-Ni基宽温域超弹性SMA

1）共格析出相对超弹性的影响。对于三元Fe-Mn-Al合金，其本征马氏体相变属于非热弹性/半热弹性类型[59]。当掺杂Ni元素后，多晶Fe-Mn-Al-Ni合金中会形成共格析出相，促使合金发生热弹性马氏体相变，从而展现出超弹性特性[60]。Omori等[60]在 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 多晶合金中成功实现了超弹性，向Fe-Mn-Al合金中添加Ni后，在A2无序基体中形成了纳米级B2有序析出相，在冷却和加热过程中分别观察到马氏体片的生长与收缩，证实了热弹性马氏体相变的发生。如图5所示，与商用Ni-Ti合金相比（插图），多晶 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 合金表现出更优异的宽温域超弹性行为，其可恢复应变超过5%。该合金还呈现出一个独特特性：在宽温度范围内，$\sigma_c$ 具有低的温度依赖性，即合金在77～513 K温度区间内，临界拉伸应力随温度变化的斜率仅为0.53 MPa/K，表明其在深空探测等极端环境应用中具有巨大潜力。

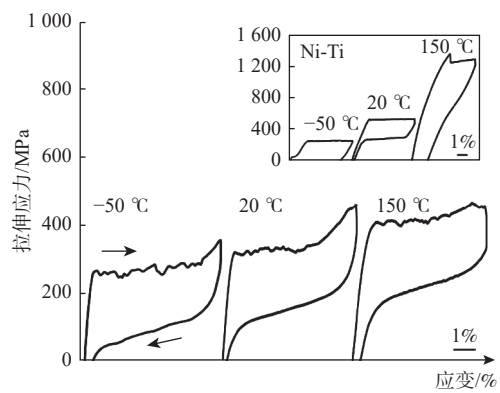



图5 多晶 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 合金的拉伸应力-应变曲线[60]

Fig. 5 Tensile stress-strain curves of polycrystalline $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ alloy[60]

此后, 共格析出相的尺寸、体积分数及成分对超弹性的影响得到了广泛研究。Tseng 等[55]指出析出相对材料超弹性具有显著调控作用, 在 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 合金中, 时效温度与时间会改变 B2 纳米析出相的尺寸、体积分数及化学成分, 进而影响相变温度、超弹性应变、$\sigma_c$ 及滞后效应, 研究发现, 473 K 保温 3 h 的最优时效处理可形成 6～10 nm 的第二相析出颗粒, 使材料在室温下获得约 7.2% 的超弹性应变。需要注意, 虽然纳米级共格析出相有利于 Fe-Mn-Al-Ni-X 合金的超弹性性能, 但并非所有析出相都具有积极作用。例如, 在晶界处析出的 γ 相就会对 Fe-Mn-Al-Ni-X 合金的超弹性产生不利影响[61]。

在 Vollmer 等[61]的研究中, 通过用 Ti 替代 Al 元素, 成功降低了 Fe-Mn-Al-Ni 单晶合金对淬火工艺的敏感性, 并提升了其超弹性性能, 研究结果表明, Ti 元素的添加能显著抑制 γ 相的形成, 该相在其前期研究中被发现会形成锯齿状晶界形貌, 会对可逆相变过程产生不利影响[62], 最终, 经 523 K 时效 3 h 后, $Fe_{42}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}Ti_{1.5}$ 合金在 123～293 K 温域内展现出 658～719 MPa 的高 $\sigma_c$, 且应力滞后约达 400 MPa, 表明其具有优异的阻尼性能, 值得注意的是, 该合金的 $\sigma_c$ 和应力滞后大小值达到前文所述 473 K 时效 3 h 的 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 合金[55]的 2 倍和 3 倍。

2020 年, Xia 等[19]报道了一种 Fe-Mn-Al-Cr-Ni 五元超弹性合金, 其在 10～400 K 的宽温域范围内表现出近乎零或负的 $\sigma_c$ 温度依赖性, 研究者认为这一现象源于极小的熵变 $\Delta S$ 及 $\Delta S$ 的改变, 与四元合金类似[63], 该五元合金中析出的 $\beta$-NiAl 相对热弹性马氏体相变起关键作用。当 Cr 含量(摩尔分数)从 0.000 增至 0.075 时, $\sigma_c$ 的温度依赖性由正转负。并且添加摩尔分数为 0.03 的 Cr 的合金, 其 $\sigma_c$-$T$ 曲线平均斜率仅为 0.085 MPa/K(见图 6, 图中数字表示温度值, 单位为 K), 较传统 Fe-Mn-Al-Ni 合金(0.514 MPa/K)和商用 Ti-Ni 合金(5.87 MPa/K)降低了 1～2 个数量级, 这为深空探测用材料提供了新的选择方案。

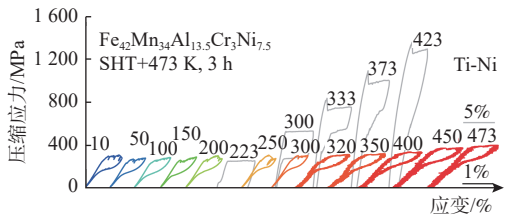
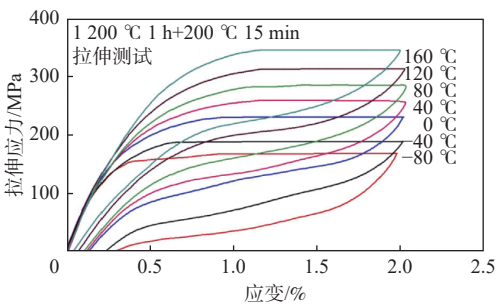


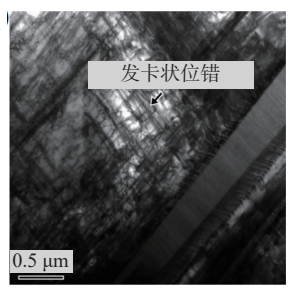

图 6　$Fe_{42}Mn_{34}Al_{13.5}Cr_3Ni_{7.5}$ 单晶的压缩应力-应变曲线[19]

Fig. 6　Compression stress-strain curves of $Fe_{42}Mn_{34}Al_{13.5}Cr_3Ni_{7.5}$ single crystal[19]

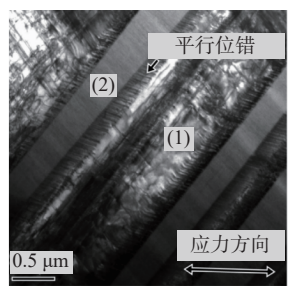
2) 加载方向与加载方式对超弹性的影响。Tseng 等[55,64]研究了 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 单晶沿 [1 0 0] 方向的拉伸与压缩超弹性, 发现在 193～433 K 的宽温域内, 合金在拉伸(0.51 MPa/K)和压缩(0.41 MPa/K)状态下均表现出较低的 $\sigma_c$ 温度依赖性(见图 7(a)、图 7(d))。值得注意的是, 压缩测试中的样品展现出比拉伸测试更优的形状恢复性能。这种差异主要源于 2 个因素: ①拉伸样品在奥氏体基体中具有发卡状位错(见图 7(b)), 并且在奥氏体-马氏体界



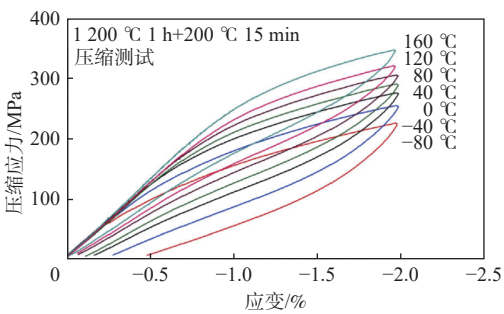

(a) $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ <1 0 0> 单晶拉伸应力-应变曲线



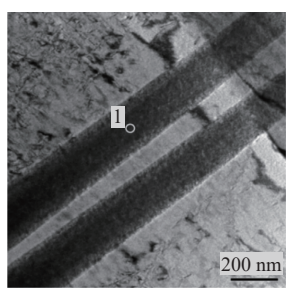

(b) 拉伸测试后的发卡状位错组织



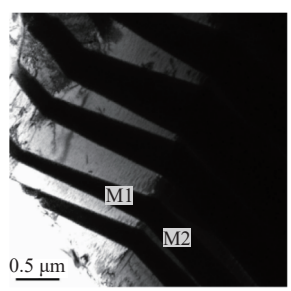

(c) 拉伸测试后的平行位错组织




(d) $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ <1 0 0> 单晶压缩应力-应变曲线




(e) 压缩测试后的平整界面组织




(f) 压缩测试后的变体组织

图 7　[1 0 0] 取向 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 单晶的超弹性响应及加载后的显微组织[64]

Fig. 7　Superelastic response and post-loading microstructures of a [1 0 0]-oriented $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ single crystal[64]

面上存在高密度平行位错(见图 7(c));而压缩样品的界面相对平整,奥氏体基体中未见发卡状位错(见图 7(e))。这些位错对马氏体相产生钉扎效应,导致拉伸样品的可恢复性降低。②拉伸样品仅激活一个马氏体变体(见图 7(c)),而压缩样品可激活 2 个变体(见图 7(f))。更多活性马氏体变体的存在有助于更好地协调相变应变,因此,压缩样品表现出更优异的形状恢复性能。

基于前期对 [1 0 0] 晶向 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 单晶的研究[64],研究者发现能够协调相变应变的活性马氏体变体数量显著受晶体取向或加载方向的影响。为深入探究晶体取向对该单晶合金超弹性的作用机制,随后 Tseng 研究团队又分别通过拉伸[65]和压缩[66]试验系统研究了单晶超弹性行为的取向依赖性,研究发现,在拉伸测试中,[1 0 0] 晶向的可恢复超弹性应变明显小于 [1 2 3] 晶向。这主要归因于 2 个微观结构特征:①奥氏体基体中形成高密度位错;②奥氏体-马氏体界面处产生发卡状位错,这些位错对马氏体相产生钉扎效应。与 [1 2 3] 取向样品相比,[1 0 0] 取向样品中马氏体变体的激活能力较弱,导致其超弹性响应较差。在压缩条件下,[1 0 0] 与 [1 1 1] 晶向的 $\sigma_c$ 存在显著差异,这源于理论相变应变及其在 Clausius-Clapeyron 关系中作用的差异。其中,[1 0 0] 方向表现出最大的相变应变,而 [1 1 1] 方向的应变最小。对于 [1 2 3] 取向,理论预测应变与实验测得的相变应变相符,表明该取向存在孪晶马氏体形貌。尽管 $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 单晶展现出显著的超弹性应变,但其可恢复性能较差,表现为较大的不可逆应变,这对循环性能产生不利影响。图 8(a)~图 8(c)分别展示了 [0 0 1]、[1 1 1] 和 [1 2 3] 取向固溶处理单晶的应力-应变曲线,图 8(d)则显示了 [1 2 3] 取向时效处理单晶的曲线。可以得出以下结论:①不同晶向的 $\sigma_c$ 及 $\sigma_c$-$T$ 曲线斜率存在显著差异,其中,[1 1 1] 取向的 $\sigma_c$ 和 $\sigma_c$-$T$ 曲线斜率最大;②经 473 K 时效 3 h 后,$\sigma_c$ 升高,其对温度的依赖性降低(见图 8(e)、图 8(f))[66]。

2.2.2 Fe-Pd 宽温域超弹性 SMA

在 Fe-Pd 合金体系中,研究人员目前仅发现 2 种合金具有热弹性马氏体相变特性:有序结构的 $Fe_{75}Pd_{25}$ 合金和 $Fe_{70}Pd_{30}$ 合金[67]。研究表明,$Fe_{68.8}Pd_{31.2}$ 单晶在应力作用下能实现 6.5% 的大幅可逆应变,并伴随窄滞后特性,这主要归因于单马氏体变体晶格参数的应力调控连续变化[68]。

Xiao 等[69]报道了一种 $Fe_{68.8}Pd_{31.2}$ 单晶合金,该材料在宽温域范围内展现出卓越的超弹性性能,当沿 [0 0 1] 晶向施加压缩应力时,样品在 240~350 K 温区内表现出具有窄应力滞后的超弹性行为,研究者将其归因于母相 [0 0 1] 方向弹性模量的温度依赖性。另一项研究也报道了类似现象[70]。

2.2.3 小 结

综上所述,Fe-Mn-Al-Ni-X 合金体系是当前 Fe 基 SMA 中研究最为深入、应用前景最广的一类。该体系主要通过在无序基体中引入有序共格析出相,实现热弹性马氏体相变,从而赋予材料可逆应变能力。此外,加载方式(如拉伸或压缩)与晶粒取向对合金的超弹性行为也具有显著影响,是实现性能最优化的重要调控手段。虽然近年来也有其他类型 Fe 基宽温域超弹性 SMA 被报道(如 Fe-Pd 合金),但目前仅有少数材料在实验上被证实具备宽温域超弹性行为。因此,现阶段 Fe 基宽温域超弹性合金的研究仍集中在 Fe-Mn-Al-Ni-X 合金体系。表 2 总结了已报道的 Fe 基宽温域超弹性 SMA 的相关信息。

### 2.3 Cu 基宽温域超弹性 SMA

Cu 基 SMA 是另一类被广泛研究的超弹性材料。相较于 Ni-Ti 基和 Fe 基 SMA,Cu 基合金具有原材料成本低等优势。通过调控合金成分,尤其是 Cu、Al 及其他合金元素的比例,可有效降低其马氏体相变温度,从而拓宽超弹性温度窗口的下限,实现更宽温域范围内的稳定超弹性响应。目前,报道的宽温域超弹性 Cu 基 SMA 主要为 Cu-Al-Mn[8-10,71-72] 合金。

Wang 等[8]对不同成分的柱状晶 Cu-Al-Mn 合金进行了系统研究,其中,$Cu_{70.6}Al_{17.5}Mn_{11.9}$ 合金在 215~393 K 温区内表现出约 10% 的可逆超弹性应变(见图 9(a)),$Cu_{68.6}Al_{18.1}Mn_{13.3}$ 合金展现出更优异的宽温域超弹性,其超弹性温度窗口从 77 K 延伸至 353 K,特别是在 103~313 K 的温区内实现了 10% 的完全可逆应变(见图 9(b)),基于 $M_s$ 与合金成分的实验数据建立了 $M_s$ 与 Al、Mn 含量的线性关系式:$M_s = 1\,890 - 4\,210C_{Al} - 7\,800C_{Mn}$。其中,$C_{Al}$ 和 $C_{Mn}$ 分别为 Al 和 Mn 摩尔分数数值。需要指出的是,由于制备加工条件对合金相变温度具有显著影响,不同研究者得出的线性关系式可能存在差异。

Niitsu 等[72]报道了一种具有竹节状粗晶组织的 $Cu_{68}Al_{17}Mn_{15}$ 合金,该合金在 77~273 K 内不发生热致马氏体相变,但表现出宽温域超弹性特性,值得注意的是,即使在 77 K 的低温测试条件下,该合金仍能实现约 8.5% 的可恢复应变,研究还发现,随着温度降低,$\sigma_c$ 呈现下降趋势,且变化梯度在低温区域逐渐减小,研究者将其归因于低温下 $\Delta S$ 的减小。2018 年,该团队进一步报道了通过循环热处

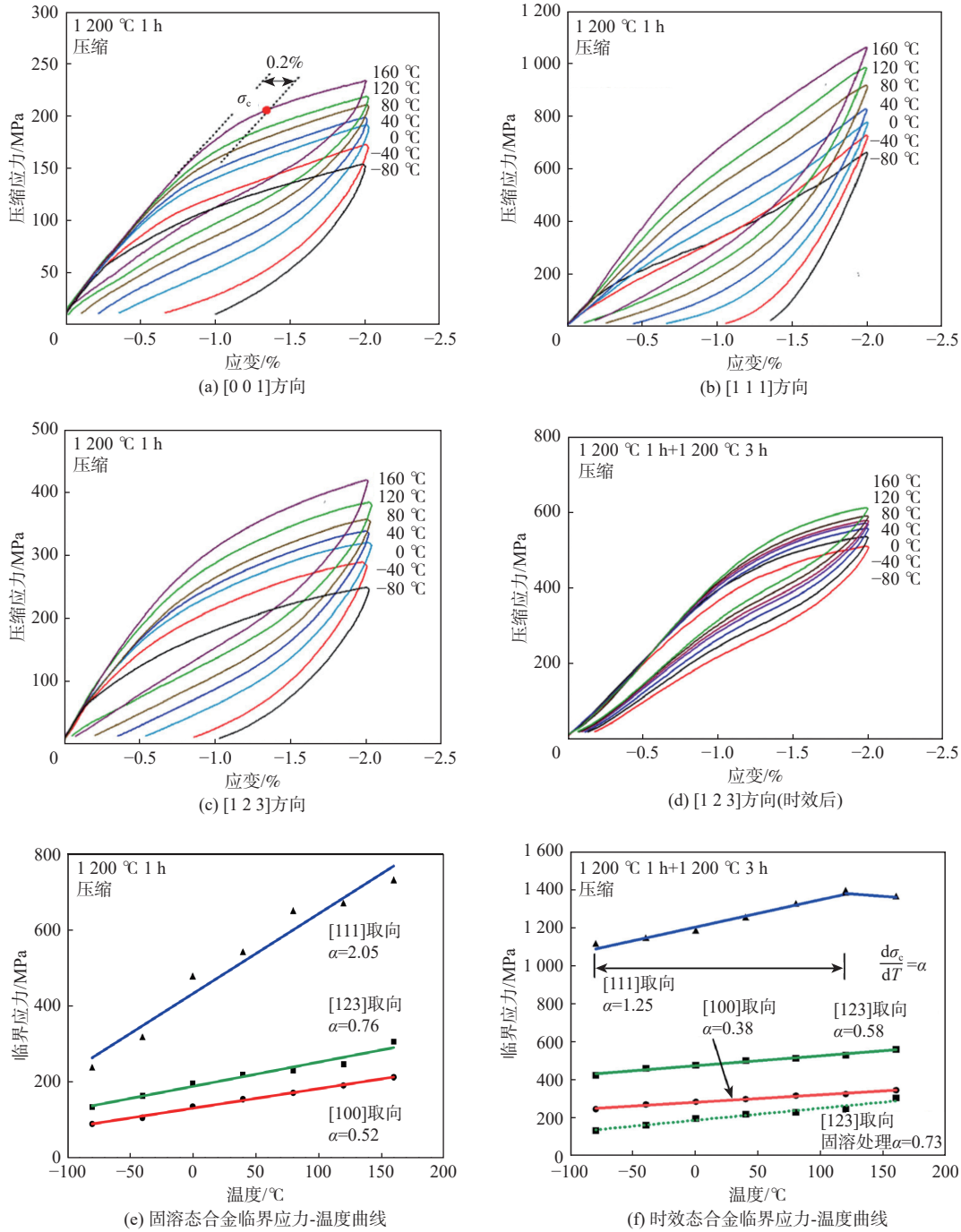



图 8　$Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ 单晶沿不同晶向的压缩超弹性性能[66]

Fig. 8　Compressive superelastic properties of $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ single crystal along different crystal orientations[66]

理制备的 $Cu_{68}Al_{17}Mn_{15}$ 单晶[10] 在 4.2～160 K 具有宽温域超弹性, 所有温度下应力-应变曲线均表现出极小且一致的应力滞后(30 MPa), 并且在 4.2 K 的极低温条件下仍能保持超过 7% 的超弹性应变, 但超弹性应变未能达到理论应变值 9.1%[73], 这种差异可能源于 Mn 含量变化和温度共同导致的晶格参数改变[10]。

此外, Yuan 等[9] 研究了通过 Taylor 拔丝法制备的竹节晶 $Cu_{71.1}Al_{17.2}Mn_{11.7}$ 微丝(直径约 150 μm)的宽温域超弹性特性, 结果表明, 在 223 ～313 K 温区内可实现 8% 的固定应变超弹性, 曲线中出现的多重应力台阶现象, 源于不同取向晶粒诱发马氏体相变所需 $\sigma_c$ 的差异, 这种独特的微丝结构使得应力滞后($\sigma_{hys}$)保持恒定值(～40 MPa), 且不受温度变化和外加应力的影响。

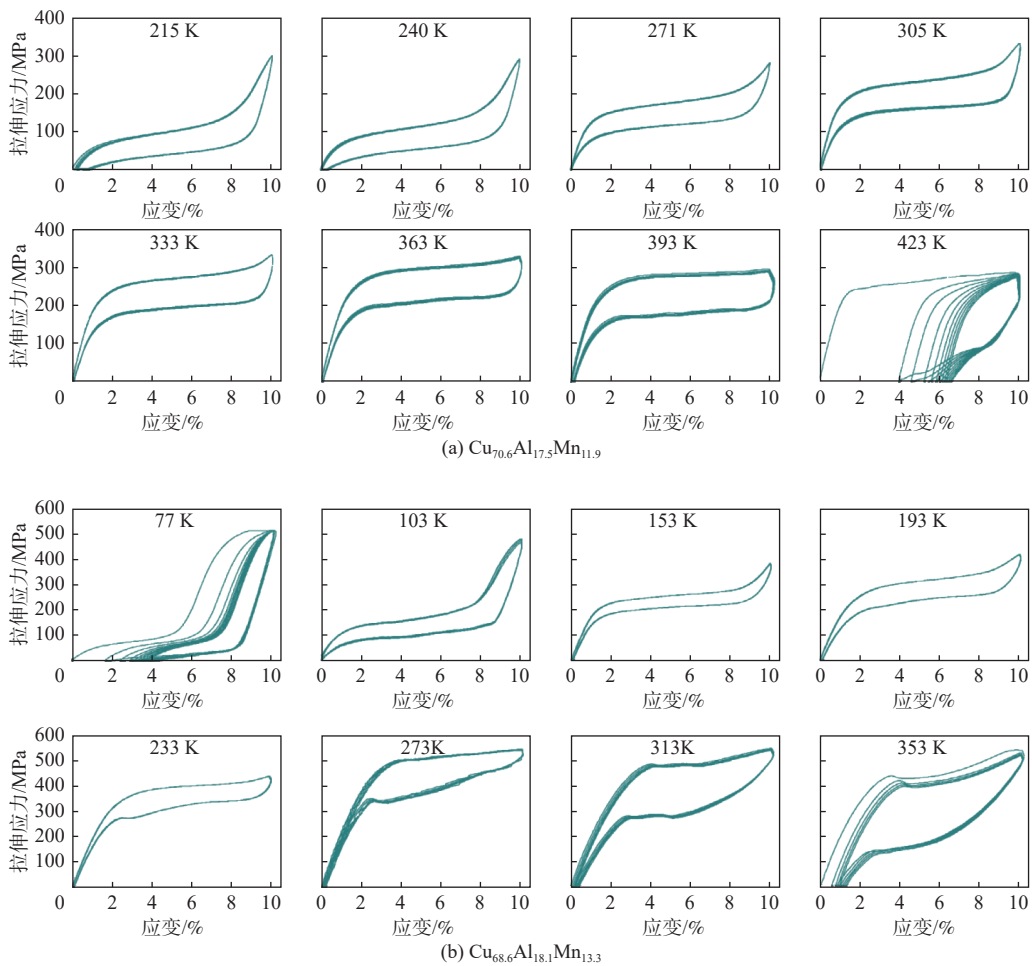
综上所述, 在 Cu 基 SMA 中, Cu-Al-Mn 合金因其宽温域超弹性特性成为研究较为广泛的体系, 其马氏体相变温度主要取决于合金成分。值得注意的是, 微观组织结构对 Cu 基 SMA 的超弹性行为具有显著影响: 具有单晶、柱状晶或竹节状结构的 Cu-Al-Mn 合金均展现出优异的宽温域超弹性性能。虽然 Cu-Al-Mn 合金中已报道大量宽温域超弹

表 2 宽温域超弹性 Fe 基 SMA 性能参数

Table 2 Performance parameters of wide temperature range superelastic Fe-based SMA

| 成分 | 超弹性温区/K | 可逆应变/% | $\frac{d\sigma_c}{dT}$ /(MPa·K$^{-1}$) | 加载方式 | 状态 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ | 223～423 | ～5.5 | 0.530 | 拉伸 | PG | [60] |
| $Fe_{42}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}Ti_{1.5}$ | 123～293 | ～1.5 | 0.340 | 压缩 | SG | [61] |
| $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ | 10～300 | ～1.3 | 0.510 | 压缩 | SG | [19] |
| $Fe_{42}Mn_{34}Al_{13.5}Cr_3Ni_{7.5}$ | 10～473 | 1.1～2.3 | 0.085 | 压缩 | SG | [19] |
| $Fe_{41}Mn_{34}Al_{12.5}Cr_5Ni_{7.5}$ | 10～300 | 1.2～1.4 | −0.370 | 压缩 | SG | [19] |
| $Fe_{38}Mn_{36}Al_{11}Cr_{7.5}Ni_{7.5}$ | 10～293 | ～1.2 | −0.860 | 压缩 | SG | [19] |
| $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ | 193～433 | 1.7～2.0 | 0.540 | 拉伸 [1 0 0] | SG | [64] |
| $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ | 193～433 | 1.5～2.0 | 0.410 | 压缩 [1 0 0] | SG | [64] |
| $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ | 193～433 | 1.8～2.0 | 0.580 | 压缩 [1 2 3] | SG | [66] |
| $Fe_{68.8}Pd_{31.2}$ | 240～350 | 0.6～3.7 | | 压缩 [0 0 1] | SG | [69] |

注: PG表示多晶, SG表示单晶。




(a) $Cu_{70.6}Al_{17.5}Mn_{11.9}$

(b) $Cu_{68.6}Al_{18.1}Mn_{13.3}$

图 9 不同温度下合金的拉伸应力-应变曲线[8]

Fig. 9 Tensile stress-strain curves of alloys at different temperatures[8]

性案例, 但其他 Cu 基合金体系的相关研究仍较为有限。表 3 总结了已报道的 Cu 基宽温域超弹性 SMA 的相关信息。

### 2.4 其他宽温域超弹性 SMA

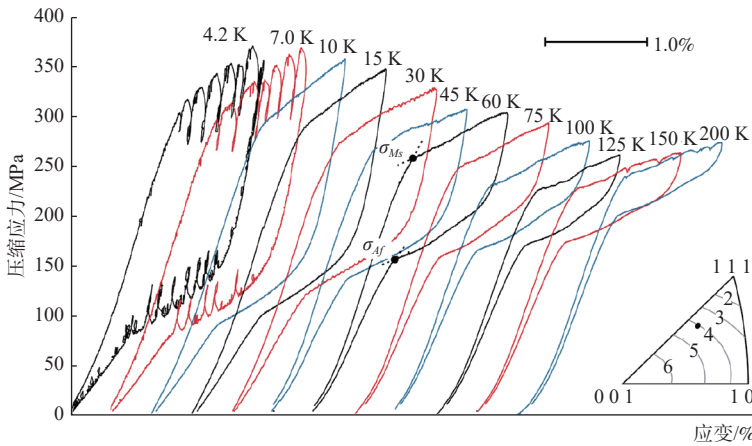
Niitsu 等[74] 报道了 $Ni_{45}Co_5Mn_{36}In_{14}$ 单晶在 200 K 以下低温区间具有完美超弹性特性(见图 10(a)), 发现在 4.2 K 和 7 K 的应力-应变曲线中存在锯齿状波动, 这可归因于动能存储与绝热局部热释放效应, 最重要的是, 研究者发现应力诱导相变与磁场诱导相变的滞回温度变化趋势具有一致性, 证明应力和磁场对马氏体相变的影响具有等价性。同年, Xu 等[75] 报道的铁磁 Heusler 合金 $Co_{51}Cr_{27}Ga_{11}Si_{11}$ 呈

**表 3　宽温域超弹性 Cu 基 SMA 性能参数**

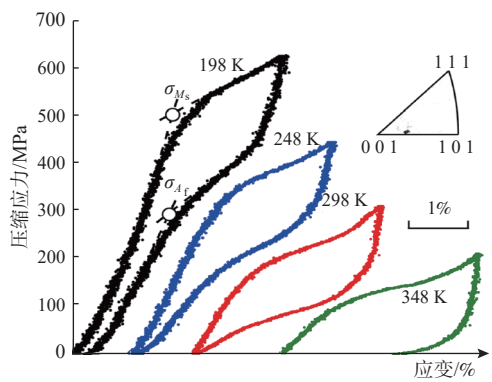
**Table 3　Performance parameters of wide temperature range superelastic Cu-based SMAs**

| 成分 | 超弹性温区/K | 可逆应变/% | $\frac{d\sigma_c}{dT}$/(MPa·K$^{-1}$) | 加载方式 | 状态 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu_{70.6}Al_{17.5}Mn_{11.9}$ | 215～393 | ～10.0 | 1.86 | 拉伸 | CG | [8] |
| $Cu_{68.8}Al_{17.9}Mn_{13.3}$ | 77～353 | 6.0～10.0 | 2.00 | 拉伸 | CG | [8] |
| $Cu_{68}Al_{17}Mn_{15}$ | 77～223 | 0.8～1.3 | 2.23 | 拉伸 | BG | [72] |
| $Cu_{68}Al_{17}Mn_{15}$ | 4.2～160 | ～2.0 | 2.05 | 拉伸 | SG | [10] |
| $Cu_{71.1}Al_{17.2}Mn_{11.7}$ | 223～313 | ～8.0 | 2.92 | 拉伸 | BG | [9] |

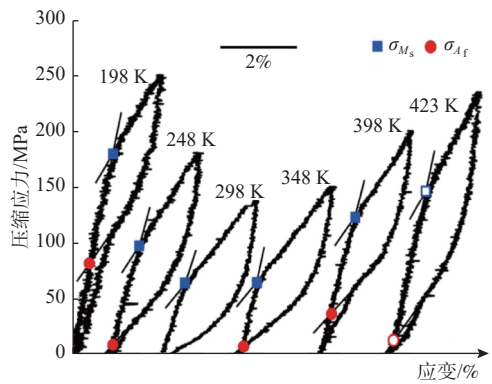
注: BG表示竹节晶织构, CG表示粗晶, SG表示单晶。




(a) 单晶$Ni_{45}Co_5Mn_{36}In_{14}$[74]




(b) 单晶$Co_{51}Cr_{27}Ga_{11}Si_{11}$[75]




(c) 主取向为[0 0 1]的$Co_{55.7}Cr_{23.3}Al_{10.5}Si_{10.5}$伪单晶[76]

图 10　不同温度下合金的压缩应力-应变曲线

Fig. 10　Compressive stress-strain curves of alloys at different temperatures

现出 $\sigma_c$ 的反常温度依赖性(见图 10(b)), 认为这种异常现象主要源于母相的铁磁转变。后续研究中, Odaira 等[76] 用 Al 替代 Ga, 制备出具有 [0 0 1] 主取向的 $Co_{55.7}Cr_{23.3}Al_{10.5}Si_{10.5}$ 伪单晶, 其超弹性温度窗口扩展至 198～423 K(见图 10(c))。特别值得注意的是, 该合金 $\sigma_c$ 随温度呈抛物线型变化, 这是由于母相磁效应导致 $\Delta S$ 从负值演变为正值所致。

2020 年, Chen 等[77] 报道了一种具有可变钴含量的无滞后超弹性 $Ni_{55-x}Co_xFe_{18}Ga_{27}$ 合金, 该独特性能被命名为“超临界弹性”(supercritical elasticity, SCE), 其中, Co20 成分的纤维样品不仅实现了高达 10% 的应变, 还展现出无滞回超弹性及极低的温度依赖性, 研究者认为, SCE 可能源于连续相变过程, 该现象与有序-无序晶体结构的原子级纠缠态密切相关。

STG 转变现象并非 Ni-Ti 基 SMA 所独有。2022 年, Liu 等[14] 在 Mg-Sc 合金中首次发现了 STG 转变现象, 当 Sc 含量(摩尔分数)为 0.195 时, 合金表现出典型的马氏体相变行为, 然而当 Sc 含量(摩尔分数)增至 0.213 时, 合金在冷却过程中发生 STG 转变, $Mg_{78.7}Sc_{21.3}$ STG 展现出独特的宽温域超弹性特性, 在 123～298 K 温区内呈现近线性的超弹性行为, 且疲劳寿命超过百万次循环, 特别值得注意的是, $Mg_{78.7}Sc_{21.3}$ STG 表现出 Elinvar 效应, 其弹性模

量在宽温域内保持温度不敏感性，研究者认为，该现象源于STG转变过程中适度的模量软化与持续弹性硬化相互抵消的作用机制。

最近，Song等[78]提出了一种$Ti_{75.25}Al_{20}Cr_{4.75}$合金，其兼具超宽温域超弹性（4.2～400 K）、低密度（$4.36\times10^3$ kg/m$^3$）和高比强度（$185\times10^3$ (Pa·m$^3$)/kg）的特点，为航天、极端低温与医疗器械提供了强有力的材料候选，在低温区域（<200 K），合金$\sigma_c$随温度降低而升高，呈现反常趋势，这种行为归因于B2母相剪切模量随温度降低而增强，即晶格剪切稳定性增强，从而推迟马氏体形核，研究者通过原位中子衍射解释了超弹性源于应力诱导有序体心立方B2相到有序正交B19相的马氏体转变，类似于Ni-Ti-Cu合金中观察到的马氏体转变[79]。表4总结了其他成分宽温域超弹性SMA的相关信息。

**表4 其他宽温域超弹性SMA性能参数**

**Table 4 Performance parameters of other wide temperature range superelastic SMA**

| 成分 | 超弹性温区/K | 可逆应变/% | $\frac{d\sigma_c}{dT}$/(MPa·K$^{-1}$) | 加载方式 | 状态 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni_{45}Co_5Mn_{36}In_{14}$ | 4.2～200 | ～2.0 | −0.83 | 压缩 | SG | [74] |
| $Co_{51}Cr_{27}Ga_{11}Si_{11}$ | 198～298 | ～3.5 | −3.18 | 压缩 | SG | [75] |
| $Co_{55.7}Cr_{23.3}Al_{10.5}Si_{10.5}$ | 198～423 | ～2.5 | −1.12/1.09 | 压缩 [0 0 1] | SG | [76] |
| $Ni_{35}Co_{20}Fe_{18}Ga_{27}$ | 123～423 | ～11.0 | | 拉伸 | SG | [77] |
| $Mg_{78.7}Sc_{21.3}$ | 123～298 | ～1.0 | | 拉伸 | STG | [14] |
| $Ti_{75.25}Al_{20}Cr_{4.75}$ | 4.2～400 | ～5.7 | −2.13/2.49 | 拉伸 | SG | [78] |

注：SG表示单晶。

## 3 结束语

随着深空探测和极端环境工程的不断推进，传统结构材料已难以满足在超低温或温度波动环境下的高可靠性与高适应性需求。宽温域超弹性SMA因其可逆应变能力、良好的力学性能和适应性调控潜力，正成为面向未来航空航天、汽车工程等领域的新一代功能结构材料。

在航天探索领域，深空探测任务（如火星和月球探测）对材料提出了严苛挑战。例如，火星表面温度变化范围为120～290 K，而月球昼夜温差甚至可达100～400 K。如此极端且频繁波动的热环境，对材料的热稳定性与循环响应提出极高要求。具备宽温域超弹性的SMA可用于火星车轮胎柔性骨架，以适应多变地形并提供减震缓冲功能；也可集成于航天器内部的振动控制系统、热调控结构（如智能散热翅片、微致动器）或自修复组件中。在民用汽车方面，宽温域超弹性SMA不容易受四季环境温度变化而出现性能恶化，可用于智能车身结构与碰撞吸能元件。

从材料体系角度来看，Ni-Ti基SMA是目前研究最成熟、应用最广的SMA。该类合金具有良好的热-力性能耦合响应和较高的恢复应变，且加工工艺成熟、适于大规模工业生产。近年来，通过“缺陷工程”“多元合金化”“热-机械处理”等方法，其超弹性温度窗口进一步拓宽，可满足一定范围内的复杂应用需求。然而，其高密度（约6.5 g/cm$^3$）在一定程度上限制了其在对质量极为敏感的空间航天器件中的应用潜力。

相比之下，Fe基与Cu基SMA在低成本、制备简单等方面具有优势，部分Fe-Mn-Al-Cr-Ni单晶合金已实现高达463 K的超弹性温度窗口。然而，这类材料往往依赖于单晶或少晶结构，生产工艺复杂、成材率低，加之对微结构控制要求极高，限制了其在大尺寸或复杂构件中的推广应用。近年来兴起的轻质SMA，如Mg-Sc和Ti-Al-Cr合金，则因其低密度而备受关注。轻质化特性使其在航空航天、无人机、微型驱动器等领域具备减重优势。然而，Mg-Sc合金目前的可逆应变较低（约1%），力学性能尚难满足工程实际负载需求；而Ti-Al-Cr类合金大多需单晶态下才能实现宽温超弹性，依赖复杂晶体生长过程，效率低、成本高，同样制约了其应用拓展。

综上，不同SMA体系在性能、工艺与应用适配性方面各有优劣。面向实际应用场景，必须综合考虑目标温度窗口、形变恢复能力、材料密度、可加工性、循环寿命及成本等因素，针对性选择最优合金体系。未来，跨体系复合设计（如NiTi基与轻质元素掺杂）、增材制造工艺结合微结构调控技术，将可能在实现高性能宽温域SMA材料的同时解决其产业化瓶颈。

基于上述讨论，本文展望了开发具有宽温域超弹性SMA的潜在途径：

1）轻量化的材料设计与性能优化。为实现宽温域超弹性SMA的实用化应用，轻量化与高性能

需同步推进。未来可借助材料基因组工程与机器学习方法，在合金成分设计上进行智能筛选与性能预测，探索基于轻元素（如 Ti、Mg）构建的新型 SMA。同时，可通过多元掺杂策略调控相变温度、抑制位错滑移、强化相界匹配，从而拓宽超弹性温度窗口。此外，“高熵合金”理念的引入也可能赋予合金更优异的力学一致性与结构稳定性，在保持较低密度的前提下实现高强度-高超弹性的协同。

2）结构调控机制创新与多尺度架构设计。微观结构调控是实现宽温域超弹性的核心手段。未来研究可重点围绕“晶界工程”“缺陷工程”与“纳米结构调控”等多尺度设计策略展开。通过构建多级层次结构（如纳米孪晶、纳米析出强化、纳米级成分波动、梯度结构等）同时提高材料的可恢复应变与超弹性温度窗口。此外，异相界面调控技术如半共格匹配、多重应变相互作用等，也可能在提高应变恢复性与疲劳寿命方面发挥关键作用。

3）制备工艺的创新与升级。增材制造为复杂构件与微结构的精准控制提供了可能。未来可进一步探索复合梯度结构构建、制备策略优化、多尺度热处理等工艺，以兼顾构形复杂性与微观性能统一性。

## 参考文献（References）


[1] Ma J, Karaman I. Expanding the repertoire of shape memory alloys [J]. Science, 2010, 327(5972): 1468-1469.

[2] Zhu J M, Wang D, Gao Y P, et al. Linear-superelastic metals by controlled strain release via nanoscale concentration-gradient engineering[J]. Materials Today, 2020, 33: 17-23.

[3] 李瀚宇, 周震涛, 唐江龙, 等. 形状记忆合金宽温区超弹性的研究进展[J]. 热加工工艺, 2021, 50(17): 1-5.
Li H Y, Zhou Z T, Tang J L, et al. Research progress on superelasticity of shape memory alloy at wide temperature zone[J]. Hot Working Technology, 2021, 50(17): 1-5(in Chinese).

[4] Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(5): 511-678.

[5] 章涛, 顾嘉俊, 孔永华. 时效处理对 Ni-Ti 形状记忆合金马氏体相变行为与超弹性的影响[J]. 功能材料, 2025, 56(6): 6221-6228.
Zhang T, Gu J J, Kong Y H. Effect of aging treatment on martensitic transformation behavior and superelasticity of Ni-Ti shape memory alloys[J]. Journal of Functional Materials, 2025, 56(6): 6221-6228(in Chinese).

[6] 周知进, 黄雪值, 潘建林, 等. 铁氟龙材料超弹性本构模型拟合效果评估及有限元仿真验证[J]. 塑料科技, 2025, 53(7): 137-142.
Zhou Z J, Huang X Z, Pan J L, et al. Fitting effect evaluation of hyperelastic constitutive model of teflon material and validation by finite element simulation[J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(7): 137-142(in Chinese).

[7] 王文华, 涂春潮, 郭瑞毅, 等. 减振橡胶材料本构模型及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(9): 50-64.
Wang W H, Tu C C, Guo R Y, et al. Research progress in constitutive models and application of vibration-reduction rubber materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(9): 50-64(in Chinese).

[8] 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.

[9] Yuan B, Zhong S J, Qian M F, et al. Elastocaloric effect in bamboo-grained $Cu_{71.1}Al_{17.2}Mn_{11.7}$ microwires[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 850: 156612.

[10] Niitsu K, Kimura Y, Omori T, et al. Cryogenic superelasticity with large elastocaloric effect[J]. NPG Asia Materials, 2018, 10(1): e457.

[11] Saedi S, Acar E, Raji H, et al. Energy damping in shape memory alloys: a review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 956: 170286.

[12] Patil R A, Rane S B, Kumbhar S B. Investigation of the damping behavior of shape memory alloy-nitinol reinforced composite[J]. Engineering Research Express, 2022, 4(4): 045018.

[13] Casagrande L, Villa E, Nespoli A, et al. Innovative dampers as floor isolation systems for seismically-retrofit multi-storey critical facilities[J]. Engineering Structures, 2019, 201: 109772.

[14] Liu C, Ji Y C, Tang J X, et al. A lightweight strain glass alloy showing nearly temperature-independent low modulus and high strength[J]. Nature Materials, 2022, 21(9): 1003-1007.

[15] Liang Q L, Zhao S S, Liang C X, et al. Strain states and unique properties in cold-rolled TiNi shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2022, 231: 117890.

[16] 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.

[17] 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.

[18] Leo D J, Weddle C, Naganathan G, et al. Vehicular applications of smart material systems[C]//Proceedings of the SPIE Conference on Smart Structures and Materials 1998: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies. Bellingham: SPIE, 1998: 106.

[19] 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.

[20] 梁新增, 关慰勉, 王星, 等. 形状记忆合金研究现状及其在航空领域的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2025, 54(6): 1641-1652.
Liang X Z, Guan W M, Wang X, et al. Research progress in shape memory alloys and their applications in aviation field[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2025, 54(6): 1641-1652(in Chinese).

[21] Otsuka K, Shimizu K. Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys[J]. International Metals Reviews, 1986, 31(1): 93-114.

[22] Wang D, Ji Y C, Ren X B, et al. Strain glass state, strain glass transition, and controlled strain release[J]. Annual Review of Materials Research, 2022, 52: 159-187.

[23] Liu C, Ji Y C, Ren X B. Strain glass and novel properties[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2019, 5(4): 299-312.

[24] 赵新青, 王凯, 吕超, 等. Ni-Ti 基合金的应变玻璃转变及其研究进展[J]. 航空材料学报, 2025, 45(1): 1-14.
Zhao X Q, Wang K, Lü C, et al. Progress in research on strain glass

transition in Ni-Ti based alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(1): 1-14(in Chinese).

[25] 任帅, 纪元超, 王栋, 等. 应变玻璃超级铁性智能材料的进展与展望[J]. 前瞻科技, 2025, 4(1): 128-138.
Ren S, Ji Y C, Wang D, et al. Progress and prospect of strain glass super ferroic smart materials[J]. Science and Technology Foresinght, 2025, 4(1): 128-138(in Chinese).

[26] Wang T, Ma Z, Rao X, et al. Temperature-dependence of superelastic stress in nanocrystalline NiTi with complete transformation capability[J]. Intermetallics, 2020, 127: 106970.

[27] 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.

[28] Tang W J. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19′ and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(3): 537-544.

[29] 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.

[30] 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.

[31] Wang Y, Ren X, Otsuka K, et al. Temperature-stress phase diagram of strain glass $Ti_{48.5}Ni_{51.5}$[J]. Acta Materialia, 2008, 56(12): 2885-2896.

[32] Niitsu K, Kimura Y, Kainuma R. Transformation entropy change and precursor phenomena in Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys[J]. Journal of Materials Research, 2017, 32(20): 3822-3830.

[33] Niitsu K, Omori T, Kainuma R. Stress-induced transformation behaviors at low temperatures in Ti-51.8Ni (at. %) shape memory alloy[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(23): 231915.

[34] Kimura Y, Xu X, Niitsu K, et al. Martensitic transformations and superelastic behavior at low temperatures in $Ti_{50-x}Ni_{40+x}Cu_{10}$ shape memory alloys[J]. Materials Transactions, 2016, 57(3): 269-277.

[35] Tan S M, Miyazaki S, Ueki T, et al. Ti-content and annealing temperature dependence of transformation behavior of $Ti_XNi_{(92-X)}$ $Cu_8$ shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 230(1-2): 132-138.

[36] Brachet J C, Olier P, Brun G, et al. Superelasticity and impact properties of two shape memory alloys: $Ti_{50}Ni_{50}$ and $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$[J]. Le Journal de Physique IV, 1997, 7(C5): C5-561-C5-566.

[37] Zhang Y Q, Jiang S Y, Zhu X M, et al. Influence of Fe addition on phase transformation behavior of NiTi shape memory alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7): 1580-1587.

[38] Piao M, Miyazaki S, Otsuka K, et al. Effects of Nb addition on the microstructure of Ti-Ni alloys[J]. Materials Transactions, JIM, 1992, 33(4): 337-345.

[39] Yin Z, Qian M F, Zhang X X, et al. Strain glass in Sn-doped NiTi shape memory alloys[J]. Applied Physics Letters, 2025, 126(25): 251901.

[40] Young A W, Torgerson T, Ley N A, et al. Effects of Sn addition on NiTi shape memory alloys[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2019, 5(1): 125-135.

[41] 贺志荣, 王芳, 王永善, 等. V 和 Cr 对 Ti-Ni 超弹性合金相变和形变特性的影响[J]. 金属学报, 2007, 43(12): 1293-1296.
He Z R, Wang F, Wang Y S, et al. Effects of V and Cr on transformation and deformation characteristics of Ti-Ni superelastic alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(12): 1293-1296(in Chinese).

[42] Lin H C, Yang C H, Lin M C, et al. Aging effect on a $Ti_{47.25}Ni_{48.75}V_4$ shape memory alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 449(1-2): 119-124.

[43] Zhou Y M, Xue D Z, Ding X D, et al. Strain glass in doped $Ti_{50}(Ni_{50-x}D_x)$ (D=Co, Cr, Mn) alloys: implication for the generality of strain glass in defect-containing ferroelastic systems[J]. Acta Materialia, 2010, 58(16): 5433-5442.

[44] Jing R R, Liu F S. The influence of co addition on phase transformation behavior and mechanical properties of TiNi alloys[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2007, 20(2): 153-156.

[45] Benafan O, Bigelow G S, Garg A, et al. Viable low temperature shape memory alloys based on Ni-Ti-Hf formulations[J]. Scripta Materialia, 2019, 164: 115-120.

[46] Umale T, Salas D, Tomes B, et al. The effects of wide range of compositional changes on the martensitic transformation characteristics of NiTiHf shape memory alloys[J]. Scripta Materialia, 2019, 161: 78-83.

[47] Zhao S S, Liang Q L, Su Y T, et al. Cryogenic rolling induces quasi-linear superelasticity with high strength over a wide temperature range in TiNi shape memory alloys[J]. Scripta Materialia, 2024, 243: 115996.

[48] Dang P F, Zhang L, Zhou Y M, et al. Cryogenic superelasticity and elastocaloric effect in a nanostructured Ti-Ni-Co alloy[J]. Scripta Materialia, 2023, 236: 115638.

[49] 马之远. 宽温域高超弹应力 NiTi 基形状记忆合金研究 [D]. 北京: 中国石油大学 (北京), 2021.
Ma Z Y. Study of NiTi based shape memory alloywith high superelastic stress over widetemperature range[D]. Beijing: China University of Petroleum, Beijing, 2021(in Chinese).

[50] Hu X W, Liu Y N, Guo F M, et al. Enhanced superelasticity of nanocrystalline NiTi/NiTiNbFe laminar composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853: 157309.

[51] Liang Q L, Wang D, Ding X D, et al. Two-step strain glass transition in NiTi shape memory alloy with unique properties[J]. Materials Research Letters, 2024, 12(9): 678-687.

[52] Qian Y, Wang W J, Wang Y, et al. Crossover strain glass alloy exhibiting large recoverable strain over a wide temperature range[J]. Acta Materialia, 2025, 283: 120533.

[53] Xu Z Z, Ji Y C, Liu C, et al. A polymer-like ultrahigh-strength metal alloy[J]. Nature, 2024, 633(8030): 575-581.

[54] L'Vov V A, Rudenko A A, Chernenko V A, et al. Stress-induced martensitic transformation and superelasticity of alloys: experiment and theory[J]. Materials Transactions, 2005, 46(4): 790-797.

[55] Tseng L W, Ma J, Hornbuckle B C, et al. The effect of precipitates on the superelastic response of [1 0 0] oriented FeMnAlNi single crystals under compression[J]. Acta Materialia, 2015, 97: 234-244.

[56] Li Z X, Zhang Y, Dong K, et al. Research progress of Fe-based superelastic alloys[J]. Crystals, 2022, 12(5): 602.

[57] Tanaka Y, Himuro Y, Kainuma R, et al. Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity[J]. Science, 2010, 327(5972): 1488-1490.

[58] Sehitoglu H, Efstathiou C, Maier H J, et al. Hysteresis and deformation mechanisms of transforming FeNiCoTi[J]. Mechanics of Materials, 2006, 38(5-6): 538-550.

[59] Ando K, Omori T, Ohnuma I, et al. Ferromagnetic to weak-magnetic transition accompanied by bcc to FCC transformation in Fe-Mn-Al alloy[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(21): 212504.

[60] Omori T, Ando K, Okano M, et al. Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys[J]. Science, 2011, 333(6038): 68-71.

[61] Vollmer M, Krooß P, Karaman I, et al. On the effect of titanium on quenching sensitivity and pseudoelastic response in Fe-Mn-Al-Ni-base shape memory alloy[J]. Scripta Materialia, 2017, 126: 20-23.

[62] Vollmer M, Segel C, Krooß P, et al. On the effect of gamma phase formation on the pseudoelastic performance of polycrystalline Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys[J]. Scripta Materialia, 2015, 108: 23-26.

[63] Omori T, Nagasako M, Okano M, et al. Microstructure and martensitic transformation in the Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy with B2-type coherent fine particles[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(23): 231907.

[64] Tseng L W, Ma J, Wang S J, et al. Superelastic response of a single crystalline FeMnAlNi shape memory alloy under tension and compression[J]. Acta Materialia, 2015, 89: 374-383.

[65] Tseng L W, Ma J, Wang S J, et al. Effects of crystallographic orientation on the superelastic response of FeMnAlNi single crystals[J]. Scripta Materialia, 2016, 116: 147-151.

[66] Tseng L W, Ma J, Chumlyakov Y I, et al. Orientation dependence of superelasticity in FeMnAlNi single crystals under compression[J]. Scripta Materialia, 2019, 166: 48-52.

[67] Maki T, Kobayashi K, Minato M, et al. Thermoelastic martensite in an ausaged Fe-Ni-Ti-Co alloy[J]. Scripta Metallurgica, 1984, 18(10): 1105-1109.

[68] Xiao F, Fukuda T, Kakeshita T. On the physical nature of high reversible strain in Fe-Pd single crystals exhibiting lattice softening[J]. Acta Materialia, 2013, 61(11): 4044-4052.

[69] Xiao F, Fukuda T, Kakeshita T. Significant elastocaloric effect in a Fe-31.2Pd (at. %) single crystal[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(16): 161914.

[70] Xiao F, Fukuda T, Kakeshita T, et al. Elastocaloric effect by a weak first-order transformation associated with lattice softening in an Fe-31.2Pd (at. %) alloy[J]. Acta Materialia, 2015, 87: 8-14.

[71] Trehern W, Ozcan H, Franco B, et al. Exploring thermomechanical functionality of CuAlMn as an extreme low temperature shape memory alloy[J]. Materials Letters, 2022, 308: 131246.

[72] Niitsu K, Omori T, Kainuma R. Superelasticity at low temperatures in Cu-17Al-15Mn (at%) shape memory alloy[J]. Materials Transactions, 2011, 52(8): 1713-1715.

[73] Sutou Y, Omori T, Kainuma R, et al. Enhancement of superelasticity in Cu-Al-Mn-Ni shape-memory alloys by texture control[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(9): 2817-2824.

[74] Niitsu K, Xu X, Umetsu R Y, et al. Stress-induced transformations at low temperatures in a $Ni_{45}Co_5Mn_{36}In_{14}$ metamagnetic shape memory alloy[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(24): 242406.

[75] Xu X, Omori T, Nagasako M, et al. Cooling-induced shape memory effect and inverse temperature dependence of superelastic stress in $Co_2Cr(Ga,Si)$ ferromagnetic Heusler alloys[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(16): 164104.

[76] Odaira T, Xu X, Miyake A, et al. Thermal, magnetic field- and stress-induced transformation in Heusler-type Co-Cr-Al-Si shape memory alloys[J]. Scripta Materialia, 2018, 153: 35-39.

[77] Chen H Y, Wang Y D, Nie Z H, et al. Unprecedented non-hysteretic superelasticity of [0 0 1]-oriented NiCoFeGa single crystals [J]. Nature Materials, 2020, 19(7): 712-718.

[78] Song Y X, Xu S, Sato S, et al. A lightweight shape-memory alloy with superior temperature-fluctuation resistance[J]. Nature, 2025, 638(8052): 965-971.

[79] Wang W J, Ji Y C, Fang M X, et al. Reentrant strain glass transition in Ti-Ni-Cu shape memory alloy[J]. Acta Materialia, 2022, 226: 117618.

# Progress in design and optimization of wide-temperature-range superelastic shape memory alloys

QIAN Mingfang[1, 2], YIN Zhao[1], WANG Guisong[1], ZHANG Xuexi[1, 3, *], GENG Lin[1, 3, 4]

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. State Key Laboratory of Precision Welding and Joining of Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
3. State Key Laboratory of Metal Precision Hot Processing, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
4. Suzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Suzhou 215104, China)

Abstract: Superelasticity is one of the most important functional characteristics of shape memory alloys, which essentially originates from stress-induced reversible thermoelastic martensitic transformation. The superelastic working temperature range is mainly influenced by the synergistic effect of alloy chemical composition and microstructure. The development status of several shape memory alloy systems with broad temperature range superelastic properties over the last ten years is methodically reviewed in this article, with an emphasis on contrasting the features and variations of various alloys in important performance parameters like recoverable strain, temperature dependence of critical stress, and superelastic temperature window. This article uses comparative analysis to support the design, preparation, and engineering application of novel wide-temperature-range superelastic shape memory alloys theoretically and practically, as well as to offer opportunities for the field's future development.

Keywords: shape memory alloy; superelasticity; wide temperature range; martensitic transformation; microstructure regulation

**Received**: 2025-08-13; **Accepted**: 2025-10-24; **Published Online**: 2025-10-30 10:13

**URL**: link.cnki.net/urlid/11.2625.V.20251029.1512.002

**Foundation items**: National Key Research and Development Program of China (2022YFB3805701); National Natural Science Foundation of China (52371182,51701052); Heilongjiang Provincial Natural Science Foundation of China (YQ2024E014); Heilongjiang Touyan Innovation Team Program

* **Corresponding author**. E-mail: xxzhang@hit.edu.cn