

引用格式:季欣野,刘继辰,陈枫,等.退火处理对NiTiTaHf形状记忆合金超弹性的影响[J].材料工程,2026,54(2):242-248.  
JI Xinye, LIU Jichen, CHEN Feng, et al. Influence of annealing treatments on superelasticity of NiTiTaHf shape memory alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(2):242-248.

## 退火处理对NiTiTaHf形状记忆合金超弹性的影响

季欣野<sup>1</sup>,刘继辰<sup>1</sup>,陈枫<sup>1</sup>,张凯<sup>2</sup>,佟运祥<sup>1\*</sup>

(1 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 黑龙江省先进纳米材料国际联合实验室,哈尔滨150001;  
2 江阴佩尔科技有限公司,江苏 江阴214400)

**摘要:**为了获得兼具高相变温度和良好冷加工特性的高温形状记忆合金,制备了NiTiTaHf形状记忆合金,通过冷拔获得了直径为0.2 mm的丝材。对不同温度退火丝材的显微组织、马氏体相变和超弹性行为的研究表明,NiTiTaHf合金丝材的超弹性对退火温度十分敏感,500 °C退火的试样在20~200 °C的温区内表现出超弹性,且超弹性恢复应变最大可达7.6%;而700 °C下退火的试样仅在较窄的温区(140~200 °C)内显示出较小的超弹性恢复应变(最大仅为3.3%)。不同温度退火导致的晶粒变化是引起超弹性差异的根本原因,500 °C下退火试样的晶粒尺寸约为12 nm,处于应变玻璃态,这使合金具有宽温域超弹性。

**关键词:**NiTi;形状记忆合金;超弹性;应变玻璃;微观组织

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000084 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000084

**中图分类号:** TG139+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)02-0242-07

### Influence of annealing treatments on superelasticity of NiTiTaHf shape memory alloy

JI Xinye<sup>1</sup>, LIU Jichen<sup>1</sup>, CHEN Feng<sup>1</sup>, ZHANG Kai<sup>2</sup>, TONG Yunxiang<sup>1\*</sup>

(1 International Joint Laboratory of Advanced Nanomaterials of Heilongjiang Province, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;  
2 Jiangyin Peier Tech Co., Ltd., Jiangyin 214400, Jiangsu, China)

**Abstract:** To develop a high temperature shape memory alloy with high transformation temperature and good cold-working ability, NiTiTaHf wires with a diameter of 0.2 mm are fabricated through cold drawing and subsequent annealing. The influence of annealing temperature on microstructure, martensitic transformation and superelastic behavior of NiTiTaHf wire are investigated. The results show that the superelasticity of NiTiTaHf wire is quite sensitive to the annealing temperature. The sample annealed at 500 °C displays the substantial superelasticity featuring a recoverable strain of 7.6% over a broad temperature range from 20 °C to 200 °C. In contrast, the sample annealed at 700 °C only shows a small superelastic recoverable strain (less than 3.3%) over a narrow temperature range (140-200 °C). This difference in superelastic behavior is caused by the change of grain size resulting from the different annealing temperature, the grain size of the sample annealed at 500 °C is about 12 nm. This leads to the occurrence of strain glass state in the sample and the resultant superelasticity over a wide temperature range.

**Key words:** NiTi; shape memory alloy; superelasticity; strain glass; microstructure

NiTi基形状记忆合金是一类重要的金属智能材料,在航空航天、生物医疗等领域均已获得重要应用<sup>[1]</sup>。形状记忆合金的重要特性之一是其超弹性

(superelasticity, SE)。当合金处于母相状态,在外力作用下,可表现出远超过传统合金的弹性变形,例如NiTi二元合金可表现出约8%的超弹性恢复应

变( $\epsilon_r$ )<sup>[2]</sup>。

形状记忆合金的超弹性仅能在一定温度范围内发生,例如,粗晶 NiTi 记忆合金的超弹性温度区间(superelasticity temperature range,  $\Delta T_{SE}$ )约为  $-20\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>。假如将其置于地球轨道处(温度范围: $-150\text{ Hz}$ ,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>),那么在低于  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  和超过  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下都不具备超弹性,导致 NiTi 记忆合金制成的超弹性器件无法正常工作。此外,较宽的工作温度区间可提高与超弹性有关的弹热制冷能力<sup>[4-6]</sup>。因此,研制具备宽温域超弹性的形状记忆合金具有重要的应用价值。截至目前,已有多种形状记忆合金表现出宽温域超弹性(wide temperature superelasticity, WTSE),例如  $\text{Fe}_{43.5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7.5}$  ( $\epsilon_r \approx 5\%$ ,  $\Delta T_{SE} = -196\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup>,  $\text{Fe-34Mn-13.5Al-3Cr-7.5Ni}$  ( $\epsilon_r = 1.2\%\sim 2.5\%$ ,  $\Delta T_{SE} = -263\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[7]</sup>,  $\text{Ti-19Nb-10Zr-1Fe}$  ( $\epsilon_r = 2.5\%\sim 4\%$ ,  $\Delta T_{SE} = -150\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[8]</sup>,  $\text{Ti-24Nb-4Zr-8Sn}$  ( $\epsilon_r = 2\%\sim 4.5\%$ ,  $\Delta T_{SE} = -268.8\sim 127\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[9]</sup> 等。上述合金主要通过降低诱发马氏体相变临界应力的温度依赖性( $d\sigma_c/dT$ )或者形成应变玻璃,使超弹性温度区间变宽。其中,应变玻璃是 Sarkar 等<sup>[10]</sup>在无热诱发马氏体相变的富镍 NiTi 记忆合金中首先发现,具体是指一种具有短程有序晶格应变区域(纳米应变畴)的冻结态,可表现出动态冻结特性和非各态遍历性等玻璃化转变特征,会发生应力诱发马氏体相变,呈现较宽的超弹性温度区间<sup>[11]</sup>。从上述讨论可知,已有合金的超弹性温区虽然较宽,但是超弹性恢复应变值较小,有待提高。

添加合金元素是调控 NiTi 合金马氏体相变及功能特性的有效手段。研究发现,添加 Ta 元素可提高合金的相变温度<sup>[12]</sup>; NiTiTa 合金的超弹性<sup>[12]</sup>和形状记忆效应<sup>[13]</sup>与二元 NiTi 合金相当。  $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{45.5}\text{Ta}_{4.4}$  合金在室温下表现出  $5.9\%$  的超弹性恢复应变<sup>[12]</sup>,然而目前鲜见 NiTiTa 合金宽温域超弹性的相关报道。文献<sup>[13]</sup>报道了  $\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5$  合金在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以上表现出约  $5.3\%$  的形状记忆应变,但该合金热轧后其马氏体相变温度与铸态试样相比降低了约  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。考虑在二元 NiTi 合金中加入 Hf 元素可提高合金的马氏体相变温度<sup>[14]</sup>,为保持高的相变温度,在  $\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5$  合金的基础上,添加  $3\%$  (原子分数)的 Hf 元素,得到的  $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$  合金具有良好的冷变形能力,通过传统冷拔工艺可制成直径为  $0.2\text{ mm}$  的丝材,经过不同温度的退火处理,发现该合金在低温和高温退火后,呈现出完全不同的超弹性行为,特别是  $500\text{ }^\circ\text{C}$  低温退火的丝材具备宽温域超弹性。基于微观组织研究结果,重点分析了退火温度对合金丝材超弹性温度区间的影响机制。

## 1 实验材料与方法

采用中频感应炉熔炼  $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$  合金。所使用原料为  $99.9\%$  (质量分数,下同)电解 Ni 板、 $99.7\%$  海绵钛、 $99.8\%$  Ta 板和  $99.95\%$  Hf 丝。所使用坩埚为 CaO。首先对熔炼后的铸锭进行均匀化和热锻。随后,将锻造态合金通过传统拔丝工艺加工成直径为  $0.2\text{ mm}$  的丝材。中间退火温度为  $580\text{ }^\circ\text{C}$ 。最后一道次的冷拔变形量为  $45\%$ 。将冷拔态丝分别在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  和  $700\text{ }^\circ\text{C}$  退火  $2\text{ min}$ ,然后进行水淬。为表述方便,本工作将这些丝材分别称为 A500 和 A700。部分铸态合金在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  固溶处理  $4\text{ h}$ 。

采用 Rigaku/TTR-III 型 X 射线衍射仪分析合金的相组成。采用  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  衍射,管电压为  $40\text{ kV}$ 、管电流为  $150\text{ mA}$ 、扫描步长为  $3\text{ }^\circ/\text{min}$ 。采用 FEI A-preo SLoVac 型扫描电子显微镜分析合金的微观组织。采用 FEI Talos F200XG2 型透射电子显微镜观察丝材试样的微观组织。加速电压为  $200\text{ kV}$ 。透射电子显微观察试样采用聚焦离子束方法制备。

采用 Perkin-Elmer Diamond 型差示扫描量热分析仪研究合金的马氏体相变行为。加热/冷却速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用 TA Q800 型动态机械分析仪测试合金的动态力学性能,特别是存储模量。测试模式为单轴拉伸,冷却速率为  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,频率分别为  $0.2$ 、 $1$ 、 $4$ 、 $10\text{ Hz}$  和  $20\text{ Hz}$ 。

在配备温控箱的 Instron-3365 型万能电子试验机上测试合金在不同温度下的超弹性行为。考虑本工作所使用丝材直径仅为  $0.2\text{ mm}$ ,无法使用机械引伸计或光学引伸计测试其应变,因此为减小小应变测量误差,试样的标距设置为  $50\text{ mm}$ 。这与文献报道中 NiTi 合金丝材拉伸变形的设置一致<sup>[15]</sup>。应变速率为  $1.0 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 。超弹性测试采用加载-卸载模式,应变范围为  $2\%\sim 8\%$ 。测试温度为  $20\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与分析

图 1(a) 为固溶处理  $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$  合金的 XRD 图谱。由图可见,室温下固溶处理试样主要由 B19' 马氏体相和 BCC 结构的  $\beta$ -Ta 相组成。同时,图 1(a) 在  $2\theta = 60^\circ$  处出现与 B2 母相对应的 (200) 衍射峰,这表明试样中含有少量的 B2 母相。图 1(b) 的 SEM 观察结果显示,基体中存在大量尺寸不等的白色第二相。经能谱分析,尺寸较大、呈细长条状第二相的成分为  $\text{Ta}_{62.5}\text{Ti}_{19.5}\text{Ni}_{16.6}\text{Hf}_{1.4}$ ,可确定为  $\beta$ -Ta 相;尺寸

较小、呈细小颗粒状第二相的成分为 $\text{Ta}_{33.1}\text{Ti}_{34.2}\text{Ni}_{30.6}\text{Hf}_{2.1}$ ，可确定为 $(\text{Ta}, \text{Hf}, \text{Ti})_2\text{Ni}$ 相，由于该相尺寸很小，图中用虚线圆圈出其中一部分，以便读者观察。上述第二相特征与Ta含量超过4% (原子分数) 的NiTiTa合金中第二相类似<sup>[12-13, 16-17]</sup>。图1(c)为固溶处理 $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$ 合金的DSC曲线。可见，合金在冷却和加热过程中发生单步 $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ 马氏体相变及

其逆相变。利用切线外推法确定马氏体相变( $M_s, M_f$ )和逆马氏体相变( $A_s, A_f$ )的起始和结束温度，可见 $M_s = 95^\circ\text{C}, M_f = 55^\circ\text{C}, A_s = 125^\circ\text{C}, A_f = 152^\circ\text{C}$ 。相变滞后( $A_s - M_s$ )确定为 $30^\circ\text{C}$ 。与固溶处理 $\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5$ 合金<sup>[13]</sup>相比，合金的相变温度较高，意味着加入Hf元素可有效提高NiTiTa合金的相变温度。

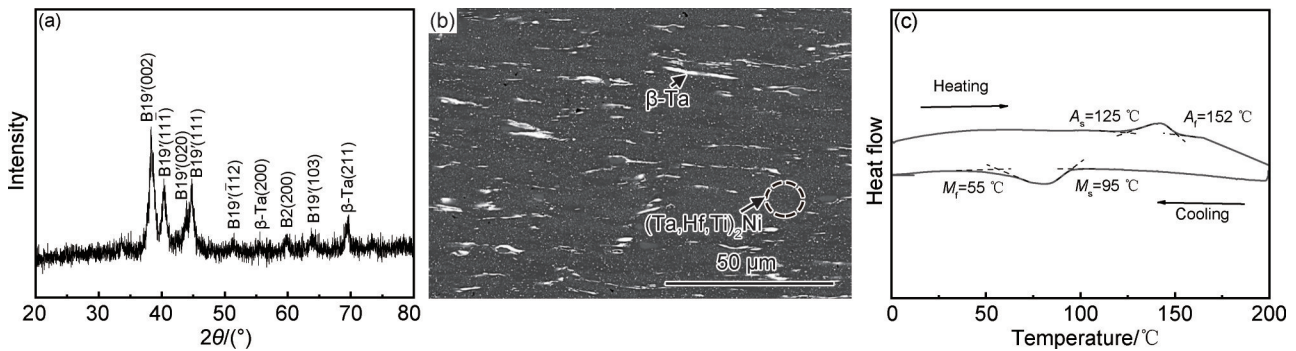


图1 固溶态 $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$ 合金的XRD图谱(a), SEM图(b)及DSC曲线(c)

Fig.1 XRD pattern(a), SEM image(b) and DSC curve(c) of solution-treated  $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$  bulk alloy

图2(a), (b)为 $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$ 合金丝材(A500和A700)的TEM明场像和对应的选区电子衍射图谱(SAED)。图2(a)显示在 $500^\circ\text{C}$ 下退火2 min后，合金的微观组织主要由平均晶粒尺寸约12 nm的基体和纳米级第二相组成。球状 $(\text{Ta}, \text{Hf}, \text{Ti})_2\text{Ni}$ 相的平均直径约32 nm，条状 $\beta\text{-Ta}$ 相的平均宽度约33 nm。相比之下，A700试样中基体晶粒明显长大约83 nm，但 $\beta\text{-Ta}$ 和 $(\text{Ta}, \text{Hf}, \text{Ti})_2\text{Ni}$ 尺寸几乎不发生变化，如图2(b)所示。值得注意的是，上述样品微观组织中均未观察到位错，这表明在 $500^\circ\text{C}$ 以上的温度退火后，冷变形的试样发生了回复和再结晶。图2(c)为 $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$ 合金丝材的DSC曲线。对于A700试样，热诱发马氏体相变峰较为尖锐， $M_s$ 约为 $44^\circ\text{C}$ ，显著低于固溶处理试样( $95^\circ\text{C}$ )。这可归因于晶粒尺寸的影响。已有研究报道，当NiTi记忆合金的晶粒尺寸细化至纳米量级，随着晶粒尺寸减小，马氏体相变将逐渐受到抑制<sup>[18]</sup>。对于A500试样，仅在冷却曲线上观察到一个微弱而较宽的放热峰，如图中绿色矩形框所示，其他温度范围并未观察到马氏体相变的迹象，这意味着热诱发马氏体相变被抑制。已知高密度位错<sup>[19-20]</sup>和纳米晶粒(当晶粒尺寸 $< 60\text{ nm}$ <sup>[21]</sup>或 $< 42\text{ nm}$ <sup>[22]</sup>)均可抑制热诱发马氏体相变，但图2(a)的TEM结果已经排除位错的抑制作用，因此，在A500试样中未观察到热诱发马氏体相变的主要原因在于其超细的纳米晶粒。

为进一步研究A500试样中是否存在应变玻璃，

利用DMA测试了试样的储存模量随温度的变化规律，并绘制了温度和频率的函数图，结果如图2(d)所示，由图可见，储存模量在 $-23^\circ\text{C}$ 左右出现明显下降，并且波谷的位置与频率( $\omega$ )有关。根据Vogel-Fulcher关系式<sup>[10]</sup>：

$$\omega = \omega_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k(T_g - T_0)}} \quad (1)$$

式中： $\omega_0$ 为频率因子； $k$ 为玻尔兹曼常数； $T_g$ 为应变玻璃转变温度； $T_0$ 为应变玻璃转变理想冻结温度； $E_a$ 为激活能。

应变玻璃转变温度随着频率的增加而升高，如图2(d)中插图所示，这是应变玻璃的典型特征之一<sup>[10, 23-25]</sup>。根据图2(d)的结果，可确定试样的理想冻结温度 $T_0$ 约为 $-31.2^\circ\text{C}$ 。上述结果表明，冷拔态丝材经 $500^\circ\text{C}$ 退火处理后，可形成应变玻璃态。此外，DMA曲线在 $35^\circ\text{C}$ 附近出现一个与频率无关的峰，这可能是与试样中发生微弱的马氏体相变有关。

人们普遍认为，应变玻璃普遍存在于含缺陷的铁弹性合金体系中<sup>[24]</sup>。对于丝材较大的Ni/Ti比( $\approx 1.09$ )、Ta和Hf元素的添加以及冷拔塑性变形的协同作用均可能促进应变玻璃的形成。然而，图1(b)的DSC结果证明固溶处理试样发生了热诱发马氏体相变，这意味着过量溶质原子(Ni)和合金元素(Ta, Hf)的添加不是形成应变玻璃的主要原因。图2(a)的TEM观察结果表明A500试样中不存在大量位错等缺陷。考虑A500

试样和 A700 试样在微观组织方面的区别在于基体的晶粒尺寸不同,由此可以认为 NiTiTaHf 合金丝材中

应变玻璃的形成是由尺寸约为 12 nm 的纳米晶粒所引起的。

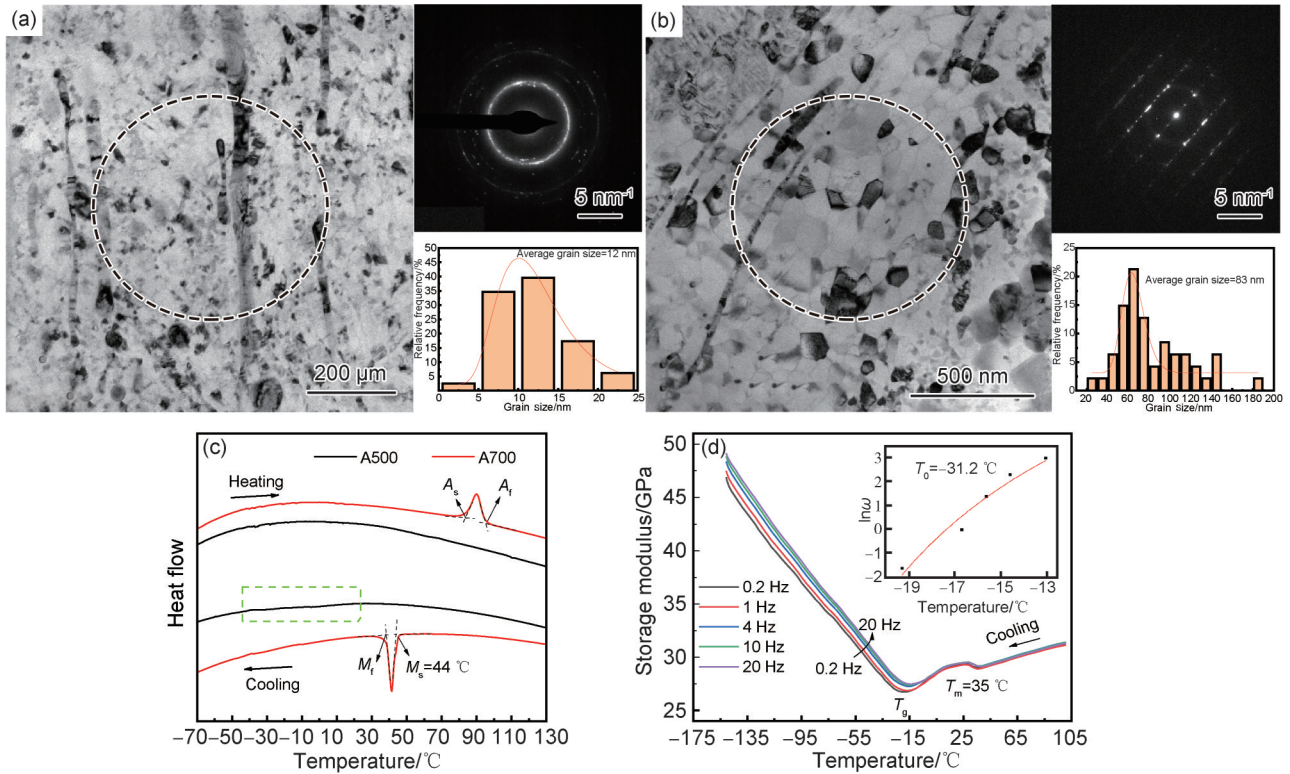


图2 A500(a)及A700(b)试样的TEM明场像和对应的选区SAED图及DSC曲线(c), A500试样的储存模量随温度和频率的变化曲线及 $T_g$ 和 $T_0$ 的Vogel-Fulcher拟合结果(d)

Fig.2 TEM bright field images and corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns of A500(a) and A700(b), DSC curves of A500 and A700(c), storage modulus as a function of temperature and frequency for A500 and Vogel-Fulcher fitting results of  $T_g$  and  $T_0$ (d)

图 3 和图 4 分别为 A500 和 A700 试样在 20~200 °C 温度范围内的循环应力-应变曲线。由图 3 可见,在测试温度范围内,A500 试样表现出典型的超弹性行为,其特征是明显的应力滞后及恢复应变( $\epsilon_r$ )。 $\epsilon_r$ 最初随温度升高而增大,在 80 °C 时达到峰值,随后逐渐下降。最大  $\epsilon_r$  约 7.6%,接近于商用 NiTi 合金(8%);最小  $\epsilon_r$  约 4%。采用切线外推法确定诱发马氏体相变临界应力( $\sigma_c$ )。在 20 °C 时  $\sigma_c$  约为 288 MPa,在 200 °C 时  $\sigma_c$  达到最大值,约为 1523 MPa。相比之下,A700 试样仅在 140~200 °C 之间表现出微弱的超弹性,最大  $\epsilon_r$  约 3.3%,如图 4 所示。上述结果表明,对于冷拔处理( $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$ )合金丝材,在 500 °C 退火 2 min 可获得具有较宽温度区间的超弹性。

图 5(a)为 A500 和 A700 试样的  $\sigma_c$  随测试温度的变化曲线,由图中可见, $\sigma_c$  随温度的升高呈线性增加,符合 Clausius-Clapeyron 关系。计算得到,A500 试样的  $d\sigma_c/dT$  为 7.0 MPa/°C,与传统多晶 NiTi 合金的  $d\sigma_c/dT$  ( $\approx 7$  MPa/°C<sup>[26-27]</sup>)一致。重要的是该数值远

远大于之前被报道具有 WTSE 的形状记忆合金,如  $\text{Fe}_{43.5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7.5}$  (0.53 MPa/°C)<sup>[3]</sup>,  $\text{Fe}-34\text{Mn}-13.5\text{Al}-3\text{Cr}-7.5\text{Ni}$  (0.085 MPa/°C)<sup>[7]</sup>,  $\text{Cu}_{71.5}\text{Al}_{17.5}\text{Mn}_{11}$  (1.85 MPa/°C)<sup>[4]</sup>。据此可以认为,本工作的宽温域超弹性不是通过降低  $d\sigma_c/dT$  来实现的。因此,对于不存在热诱发马氏体相变的 A500 试样,WTSE 主要归因于应力诱导的应变玻璃向马氏体转变及其逆转变,这已在其他研究中得到证实<sup>[6,8,23,28-29]</sup>。

最后,本工作比较了 A500 试样和其他具有宽温域超弹性合金 ( $\text{Cu}_{71.5}\text{Al}_{17.5}\text{Mn}_{11}$ <sup>[4]</sup>,  $\text{Ti}-18\text{Zr}-11\text{Nb}-3\text{Sn}$ <sup>[6]</sup>,  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Cu}_6\text{Fe}_2$ <sup>[30]</sup>,  $\text{Ni}_{50.4}\text{Ti}_{49.6}$ <sup>[5]</sup>,  $\text{Fe}_{43.5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7.5}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ <sup>[31]</sup>,  $\text{Ti}-24\text{Nb}-4\text{Zr}-8\text{Sn}$ <sup>[9]</sup>,  $\text{Ti}-19\text{Nb}-10\text{Zr}-1\text{Fe}$ <sup>[8]</sup>,  $\text{Fe}_{45}\text{Mn}_{34}\text{Ni}_{7.5}\text{Al}_{13.5}$ <sup>[32]</sup>,  $\text{Ti}-21\text{Nb}-2\text{Mo}$ <sup>[33]</sup>) 的  $\Delta T_{SE}$  和  $\epsilon_r$  值,结果如图 5(b) 所示。显然,A500 试样的  $\epsilon_r$  处于中等水平,但在较高的温度下,特别是在 100 °C 以上, $\epsilon_r$  超过了其他合金。这意味着 ( $\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5$ )<sub>97</sub>Hf<sub>3</sub> 合金丝材具有一定的高温应用前景。需要指出的是图 5(b) 中所列举合金的加工工艺与热处理工艺各不相同。应根据实际应用要求,有针对性选择合金

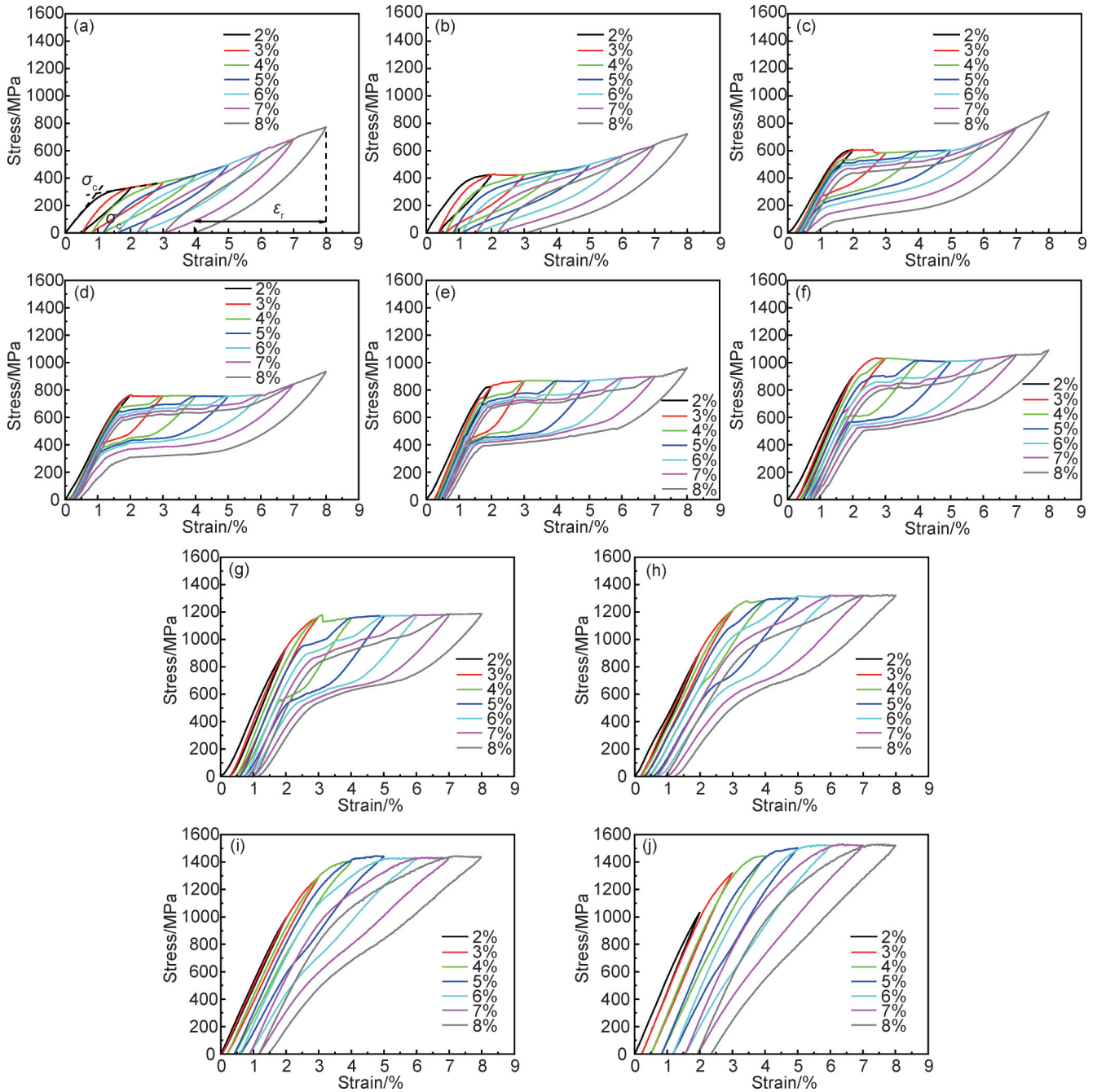


图3 A500试样在不同测试温度的循环应力-应变曲线

(a)20 °C;(b)40 °C;(c)60 °C;(d)80 °C;(e)100 °C;(f)120 °C;(g)140 °C;(h)160 °C;(i)180 °C;(j)200 °C

Fig.3 Cyclic stress-strain curves of A500 samples at different test temperatures

(a)20 °C;(b)40 °C;(c)60 °C;(d)80 °C;(e)100 °C;(f)120 °C;(g)140 °C;(h)160 °C;(i)180 °C;(j)200 °C

和处理工艺。

### 3 结论

(1)固溶处理 $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$ 合金主要由基体、 $\beta$ -Ta相和 $(\text{Ta}, \text{Hf}, \text{Ti})_2\text{Ni}$ 相组成。在冷却和加热过程中,固溶处理合金发生单步 $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ 相变, $A_1$ 温度高达152 °C。

(2)冷拔后的 $(\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5)_{97}\text{Hf}_3$ 合金丝材经500 °C退火2 min后,在20~200 °C温度范围内表现出超弹性,最大超弹性恢复应变可达7.6%。这种宽温域超弹性源于纳米超细晶粒所形成的应变玻璃态。

(3)经700 °C退火2 min后,合金丝材表现出正常的马氏体相变,仅在140~200 °C温度范围内表现出微弱的超弹性,这主要是因为高温退火导致基体晶粒长大。

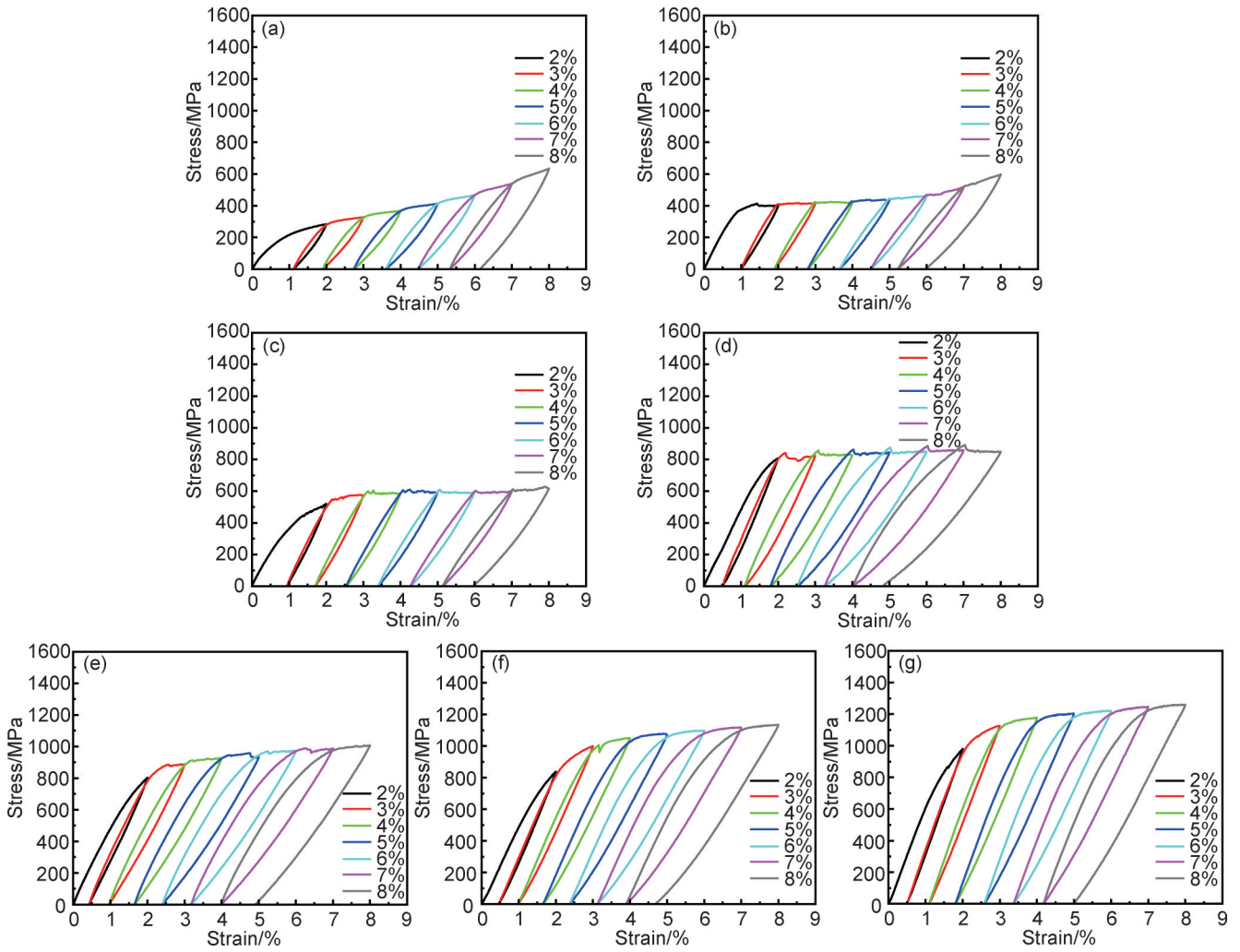


图 4 A700 试样在不同测试温度的循环应力-应变曲线

(a) 20 °C; (b) 100 °C; (c) 120 °C; (d) 140 °C; (e) 160 °C; (f) 180 °C; (g) 200 °C

Fig.4 Cyclic stress-strain curves of A700 samples at different test temperatures

(a) 20 °C; (b) 100 °C; (c) 120 °C; (d) 140 °C; (e) 160 °C; (f) 180 °C; (g) 200 °C

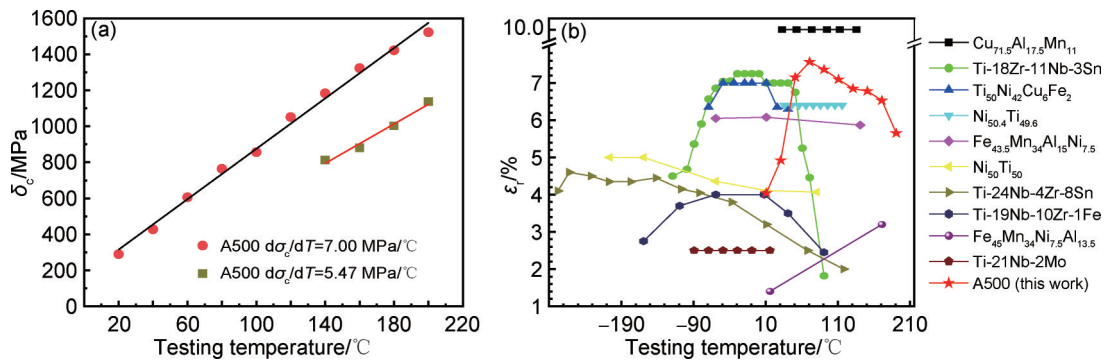


图 5 A500 和 A700 试样中  $\sigma_c$  随测试温度的变化曲线(a), A500 试样与其他具有宽温域超弹性的合金  $\Delta T_{SE}$  和  $\epsilon_r$  范围的比较(b)

Fig.5 Variation curves of test  $\sigma_c$  temperature for A500 and A700(a), a comparison of  $\Delta T_{SE}$  and range of  $\epsilon_r$  among

A500 and other reported alloys with WTSE(b)

参考文献

[1] 杨超, 廖雨欣, 卢海洲, 等. NiTi 形状记忆合金的功能特性及其应用发展[J]. 材料工程, 2024, 52(2): 60-77.

[2] TANAKA Y, HIMURO Y, KAINUMA R, et al. Ferrous poly-

YANG C, LIAO Y X, LU H Z, et al. Functional properties of NiTi shape memory alloys and their application development [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 60-77.

- crystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity [J]. *Science*, 2010, 327(5972): 1488-1490.
- [3] OMORI T, ANDO K, OKANO M, et al. Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys [J]. *Science*, 2011, 333 (6038): 68-71.
- [4] XU S, HUANG H Y, XIE J, et al. Giant elastocaloric effect covering wide temperature range in columnar-grained  $\text{Cu}_{71.5}\text{Al}_{17.5}\text{Mn}_{11}$  shape memory alloy [J]. *APL Materials*, 2016, 4(10): 106106.
- [5] ZHANG X, QIAN M, ZHU X, et al. Elastocaloric effects in ultra-fine grained NiTi microwires processed by cold-drawing [J]. *APL Materials*, 2018, 6(3): 036102.
- [6] KONG L, WANG B, SUN S, et al. Elastocaloric effect induced by the strain glass behavior of Ti-18Zr-11Nb-3Sn alloy covering a wide temperature range [J]. *Materials Letters*, 2022, 308: 131083.
- [7] 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.
- [8] XIONG C, LI Y, ZHANG J, et al. Superelasticity over a wide temperature range in metastable  $\beta$ -Ti shape memory alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157090.
- [9] HAO Y L, WANG H L, LI T, et al. Superelasticity and tunable thermal expansion across a wide temperature range [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(8): 705-709.
- [10] SARKAR S, REN X, OTSUKA K. Evidence for strain glass in the ferroelastic-martensitic system  $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50+x}$  [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(20): 205702.
- [11] 王宇, 周玉美, 纪元超, 等. 应变玻璃及其奇异特性 [J]. *中国材料进展*, 2016, 35(6): 401-408.  
WANG Y, ZHOU Y M, JI Y C, et al. Strain glass and its novel properties [J]. *Materials China*, 2016, 35(6): 401-408.
- [12] CAI S, SCHAFFER J E, REN Y. Effect of Ni/Ti ratio and Ta content on NiTiTa alloys [J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2021, 7(4): 491-502.
- [13] MEI H, LIU J C, CHEN F, et al. Martensitic transformation and shape memory effect of  $\text{Ni}_{49.6}\text{Ti}_{45.4}\text{Ta}_5$  shape memory alloy [J]. *Materials Letters*, 2023, 337: 133937.
- [14] 衣晓洋, 孟祥龙, 蔡伟, 等. Ti-Ni-Hf 高温形状记忆合金的研究进展 [J]. *材料工程*, 2021, 49(3): 31-40.  
YI X Y, MENG X L, CAI W, et al. Research progress in Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloys [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(3): 31-40.
- [15] KHALEGHI F, KHALIL-ALLAFI J, ABBASI-CHIANEH V, et al. Effect of short-time annealing treatment on the superelastic behavior of cold drawn Ni-rich NiTi shape memory wires [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 554: 32-38.
- [16] CAI S, MITCHELL S G, WANG L, et al. Effect of Ta on microstructures and mechanical properties of NiTi alloys [J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2019, 5(3): 249-257.
- [17] GONG C W, WANG Y N, YANG D Z. Martensitic transformation of  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Ta}_5$  shape memory alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 419(1/2): 61-65.
- [18] JIANG D, AN J, LIU Y, et al. Nanocrystalline strain glass Ti-NiPt and its superelastic behavior [J]. *Physical Review B*, 2021, 104(2): 024102.
- [19] ZHU X, ZHANG X, QIAN M, et al. Elastocaloric effects related to  $\text{B2} \leftrightarrow \text{R}$  and  $\text{B2} \leftrightarrow \text{B1}'$  martensite transformations in nanocrystalline  $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$  microwires [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 780-788.
- [20] NAKAYAMA H, TSUCHIYA K, UMEMOTO M. Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in TiNi shape memory alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(8/9): 1781-1785.
- [21] WAITZ T, KAZYKHANOV V, KARNTHALER H P. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(1): 137-147.
- [22] AHADI A, SUN Q. Grain size dependence of fracture toughness and crack-growth resistance of superelastic NiTi [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 113: 171-175.
- [23] WANG Y, REN X, OTSUKA K, et al. Temperature-stress phase diagram of strain glass  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(12): 2885-2896.
- [24] ZHOU Y, XUE D, DING X, et al. Strain glass in doped  $\text{Ti}_{50}(\text{Ni}_{50-x}\text{D}_x)$  ( $D = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) alloys: implication for the generality of strain glass in defect-containing ferroelastic systems [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(16): 5433-5442.
- [25] REN S, LIU C, CHEN X, et al. Strain glass by aging in Ti-Pd-Fe shape memory alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 177: 11-16.
- [26] LIU Y, YANG H. Strain dependence of the Clausius-Clapeyron relation for thermoelastic martensitic [J]. *Smart Materials and Structures*, 2007, 16(1): S22.
- [27] SHAW J A, KYRIAKIDES S. On the nucleation and propagation of phase transformation fronts in a NiTi alloy [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(2): 683-700.
- [28] WANG Y, REN X, OTSUKA K. Shape memory effect and superelasticity in a strain glass alloy [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(22): 225703.
- [29] 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.
- [30] ZHANG H, LIU J, MA Z, et al. Small stress-hysteresis in a nanocrystalline TiNiCuFe alloy for elastocaloric applications over wide temperature window [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 928: 167195.
- [31] SUN Z, HAO S, KANG G, et al. Exploiting ultra-large linear elasticity over a wide temperature range in nanocrystalline NiTi alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 57: 197-203.
- [32] ABUZAIID W, SEHITOGLU H. Shape memory effect in FeMn-NiAl iron-based shape memory alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 169: 57-60.
- [33] AL-ZAIN Y, KIM H Y, KOYANO T, et al. Anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti-Nb-Mo alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(4): 1464-1473.

基金项目: 国家自然科学基金项目(52271169)

收稿日期: 2024-01-25; 录用日期: 2024-02-06

通讯作者: 佟运祥(1976—), 男, 教授, 博士, 研究方向为形状记忆合金、金属增材制造, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号(150001), E-mail: tongyx@hrbeu.edu.cn

(本文责编: 张宝玲)