

引用格式: 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 Xinqing, WANG Kai, LYU Chao, et al. Progress in research on strain glass transition in Ni-Ti based alloys[J].  
Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(1): 1-14.

## Ni-Ti 基合金的应变玻璃转变及其研究进展

赵新青\*, 王凯, 吕超, 张凯超, 侯慧龙

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

**摘要:** 近等原子比 Ni-Ti 合金因热弹性马氏体相变而呈现形状记忆效应和超弹性, 并广泛应用于生物医疗和诸多工业领域。近年来的理论和实验研究表明, 当近等原子比 Ni-Ti 合金引入足够的缺陷(如溶质原子、位错以及纳米析出物)时, 这些缺陷导致的相变阻力可有效抑制合金的一级马氏体相变, 并代之以短程有序的晶格应变微区(纳米马氏体畴)为显著特征的应变玻璃转变。Ni-Ti 基应变玻璃具有宏观晶体结构不变、各态遍历性缺失、动态力学性能随频率弥散分布和高阻尼等特征。尽管应变玻璃在冷却过程中不发生一级马氏体相变, 但因应力加载诱发应变玻璃向马氏体转变及应力卸载时的逆转变, 应变玻璃仍然可呈现出优异的形状记忆效应和超弹性。应变玻璃合金的超弹性与缺陷类型及浓度密切相关, 缺陷浓度不高的应变玻璃具有与传统 Ni-Ti 基合金类似的超弹性行为; 高缺陷浓度的应变玻璃在温度场和应力场作用下发生应变玻璃 $\leftrightarrow$ R 相变, 其超弹性具有小回复应变、窄滞后和宽温域特征。Ni-Ti 合金可通过变形引入大量位错缺陷, 以实现其应变玻璃转变。应变玻璃在应力作用下如果只涉及纳米畴演化而不发生 B19' 马氏体转变, 可表现出具有窄滞后特征(近线性)的大超弹性, 其物理机制在于应力作用下纳米畴的演化不需要形核过程, 从而避免因形核导致的能量损耗。本文综述了 Ni-Ti 基合金应变玻璃转变的提出、奇异性质及其研究进展, 并对基于应变玻璃转变的 Ni-Ti 基宽温域超弹性合金设计原理及工程应用作了简要介绍。  
**关键词:** Ni-Ti 基; 马氏体相变; 应变玻璃转变; 形状记忆效应; 超弹性

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000152

中图分类号: V252

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)01-0001-14

## Progress in research on strain glass transition in Ni-Ti based alloys

ZHAO Xinqing\*, WANG Kai, LYU Chao, ZHANG Kaichao, HOU Huilong

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** Equiatomic Ni-Ti alloys have been widely applied in biomedical and industrial fields, because of their shape memory effect and superelasticity originating from thermos-elastic martensitic transformation. The theoretical and experimental studies in recent years indicated that when doping sufficient amounts of defects (excess solute atoms, foreign alloying dopants, dislocations and nanosized precipitates) into equiatomic Ni-Ti alloys, the resistance from such defects could suppress the first-order martensitic transformation and achieve strain glass transition with the formation of randomly short-range ordered nanodomains. The strain glass transition is characterized by some typical features such as invariant macroscopic structure, broken ergodicity, frequency dependence of dynamic mechanical properties and high damping capacity. In spite of no first order martensitic transformation occurred during cooling, strain glass can exhibit unique shape memory effect and superelasticity because of the stress loading induced transformation from strain glass to martensite and the reversed transformation by stress unloading. The superelasticity of strain glass alloys are closely related to the type and concentration of defects. The strain glasses with moderate concentration of defects exhibit the superelastic behavior similar to conventional Ni-Ti based alloys. By contrast, under temperature or/and stress fields the strain glass  $\leftrightarrow$  R transition could occur in the strain glasses with high concentration of defects, leading to the superelasticity with small recovery strain and slim hysteresis over a broad temperature range. Strain glass transition could be achieved in Ni-Ti alloys by deformation to

introduce large number of dislocations. If only the evolution of nanodomains is involved and no B19' martensite forms in the Ni-Ti strain glass under external stress, the alloy could perform large linear superelasticity with slim hysteresis. The underlying mechanism for such superelastic behavior lies in that under stress the evolution of nanodomains does not need nucleation, and the energy loss for nucleation can be avoided. In the present paper, the proposition, novel properties and the research progress of the strain glass transition in Ni-Ti based alloys were reviewed. The principle for designing Ni-Ti based alloys with superelasticity in wide temperature range and their applications in engineering are briefly introduced.

**Key words:** Ni-Ti based; martensitic transformation; strain glass transition; shape memory effect; superelasticity

有些合金在较低温度经适度变形后,一旦加热到某特定温度即可完全恢复其初始形状,这些合金被称为形状记忆合金。研究表明,合金的形状记忆效应起源于热弹性马氏体相变及其逆相变<sup>[1]</sup>。由于马氏体相变可由应力诱发,处于母相奥氏体状态的形状记忆合金可通过应力诱发马氏体相变、变体再取向及去孪晶过程产生可观的宏观形变,当应力卸载后宏观形变可完全恢复,因此呈现超弹性(伪弹性)。尽管迄今为止发现的形状记忆合金有数十种,近等原子比 Ni-Ti 合金因其优异的形状记忆效应和综合力学性能,自 20 世纪 60 年代出现之后,一直在学术研究及工程应用领域扮演重要角色<sup>[2-3]</sup>。

大量的实验研究表明,通过添加部分第三组元或增加 Ni/Ti 比,可显著降低 Ni-Ti 合金的马氏体相变温度,并以此调节合金的形状记忆效应及超弹性<sup>[1,3]</sup>。20 世纪 70 年代人们发现,提高 Ni/Ti 比或以 Fe 替代部分 Ni,可显著降低合金的马氏体相变温度或完全抑制冷却过程中的马氏体相变,同时发现合金的电阻率随温度降低而逐渐升高,呈现负的电阻-温度系数,但是研究者未给出负电阻-温度系数的合理解释<sup>[4-7]</sup>。直到 2005 年, Ren 研究团队基于缺陷作用下 Ni-Ti 合金微观结构、物理性质和动态力学性能演化研究,提出了应变玻璃及应变玻璃转变理论<sup>[8-10]</sup>,并对 Ni-Ti 基合金降温时的负电阻-温度系数给出了令人信服的解释。根据应变玻璃转变理论,以等原子比 Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> 理想合金为参照,当近等原子比 Ni-Ti 合金中掺杂高浓度缺陷(如溶质原子、空位、位错以及纳米析出物等)时,这些缺陷引起的相变阻力可抑制合金的一级马氏体相变,并代之以晶格应变微区(纳米马氏体畴)为显著特征的应变玻璃转变。由于纳米马氏体畴的晶格应变呈现短程有序和长程无序的特征,合金处于此状态时被称为应变玻璃态;应变玻璃转变同时具有宏观晶体结构不变、遍历性缺失、动态力学性能随频率弥散分布等特征<sup>[11-12]</sup>。

鉴于马氏体/铁弹性合金是铁性(铁磁、铁电和

铁弹)材料的重要组成部分,其微结构和物理性质演化与铁磁及铁电材料具有高度物理平行性,因此应变玻璃转变理论的提出促进并丰富了马氏体相变的学术研究,并成为目前固态相变领域的前沿和热点。除了 Ni-Ti 基合金体系<sup>[8-10,13-23]</sup>,近年来人们又陆续在 Fe-Pd、Fe-Ni-Cr、Fe-Mn-Cr、Ti-Nb、Ti-Pd-Cr、Fe-Mn-Ga、Ni-Fe-Ga、Ni-Co-Mn-Ga 及 Mg-Sc 等铁弹合金体系中观察到了应变玻璃转变<sup>[24-33]</sup>。研究结果表明,应变玻璃转变可使合金呈现如下特征:(1)基体中纳米马氏体畴的体积分数和尺寸可随温度降低和升高而逐渐长大和减小,并可在外部施加的应力和磁场下择优再取向,因此纳米马氏体畴的性质可对合金的宏观性能如力学性能、磁性、磁致伸缩、弹性模量和热膨胀等性质产生重要影响<sup>[9,24-30,33-34]</sup>;(2)在应力场或磁场作用下合金中的纳米马氏体畴可转变为宏观马氏体(畴),从而使合金呈现新的功能特性,如低弹性模量<sup>[28,35]</sup>、类线性(窄滞后)超弹性和宽温域超弹性等<sup>[18-19,23,36]</sup>,具有这些性能的应变玻璃合金在工程领域具有重要的应用前景。

鉴于 Ni-Ti 基形状记忆合金的优异功能特性及其在航空航天、机械电子和生物医疗等领域的重要应用背景,本文聚焦于 Ni-Ti 基应变玻璃的研究进展,介绍应变玻璃的提出、物理性质和力学行为演化以及基于该转变的宽温域超弹性合金设计与应用。

## 1 Ni-Ti 基形状记忆合金应变玻璃转变的发现

在固体物理领域,“玻璃”一词经常用来描述固体材料内部组分的短程局域有序、长程无序的冻结状态。一般来说,当一个具有本征相变属性的体系含有大量缺陷时,该体系倾向转变为玻璃态而非长程有序态,典型的实例包括:多组元金属玻璃、铁磁体系的自旋玻璃及铁电体系的弛豫体等。鉴于多铁性(铁磁、铁电和铁弹)材料物理性质的平行

性, 2005 年 Ren 研究团队基于典型马氏体/铁弹体系 (Ni-Ti) 的实验结果, 首次提出了应变玻璃概念, 由此铁弹体系与铁磁及铁电体系玻璃性质的平行性得以完美体现<sup>[8]</sup>。

早期关于近等原子比 Ni-Ti 合金的马氏体相变研究表明, 具有高对称性 B2 母相发生马氏体相变具有两种相互竞争的相变途径: 具有强一级相变特征的 B2 (有序 BCC 结构)  $\rightarrow$  B19' (单斜结构) 转变和弱一级相变特征的 B2  $\rightarrow$  R (菱方结构) 转变。当适度提高 Ni<sub>50+x</sub>Ti<sub>50-x</sub> (原子分数,  $x \leq 1$ ) 合金的 Ni/Ti 比 (或添加第三组元) 后, 由此导致的相变阻力可首先抑制强一级马氏体相变并使合金呈现 B2  $\rightarrow$  R 相变, R 相在继续冷却过程中是否转变为 B19' 马氏体, 则视相变阻力大小而定<sup>[3]</sup>。当合金成分显著偏离近等原子比时, 如 Ni<sub>50+x</sub>Ti<sub>50-x</sub> ( $x > 1$ ), 强一级马氏体相变和弱一级马氏体相变可被完全抑制。值得注意的是, 此时随着温度降低合金的电阻率却持续升高, 这显然符合 B2  $\rightarrow$  R 相变的特征 (R 相变导致电阻升高), 但在实验中却观察不到长程 R 相变的任何迹象<sup>[8]</sup>。

Ren 研究团队对富 Ni 的 Ni-Ti 二元合金微观结构演化进行了深入研究, 图 1<sup>[8]</sup> 所示为经固溶和淬火后 Ni<sub>50+x</sub>Ti<sub>50-x</sub> 合金的温度-成分相图。研究表明, 以等原子比 Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> 理想合金为基准, Ni<sub>50+x</sub>Ti<sub>50-x</sub> ( $x > 1$ ) 合金中占据 Ti 原子位置的 Ni 原子可视为点缺陷。这些高浓度缺陷提升了一级马氏体相变的阻力, 致使 B2 母相不能通过长程晶格

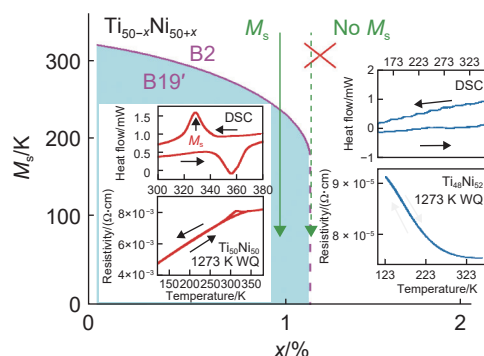


图 1 经 1273 K 固溶并水淬的 Ti<sub>50-x</sub>Ni<sub>50+x</sub> 合金温度-成分相图 (左侧成分合金发生 B2  $\rightarrow$  B19' 一级马氏体相变, 右侧成分合金中的 B2  $\rightarrow$  B19' 相变被抑制, 两侧边界成分 Ni 含量略高于 51% (原子分数))<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Temperature-composition phase diagram for as-quenched Ti<sub>50-x</sub>Ni<sub>50+x</sub>, bisected into regions of appearance (left region) and disappearance (right region) of B2  $\rightarrow$  B19' first order martensitic transformation. The border composition is slightly above 51% Ni (atom fraction)<sup>[8]</sup>

切变转变为 B19' 或 R 马氏体相, 即马氏体相变被完全抑制, 却代之以局域晶格切变导致的短程有序晶格应变微区 (纳米马氏体畴) 的形成。这些具有类 R 相结构的纳米马氏体畴随机分布于 B2 母相基体中, 其晶格应变具有短程有序、长程无序特征, 且处于冻结状态, 因此称之为应变玻璃, 母相中纳米马氏体畴的动态冻结转变称为应变玻璃转变<sup>[8,11-12]</sup>。图 2<sup>[8]</sup> 为降温过程中富 Ni 的 Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金电子衍射斑点和透射电子暗场像, 室温下可在靠近 (0, 1/3, 1/3)<sub>B2</sub> 的非公度位置 (一般称之为 1/3 衍射斑点) 观察到极微弱的超晶格衍射斑点, 如

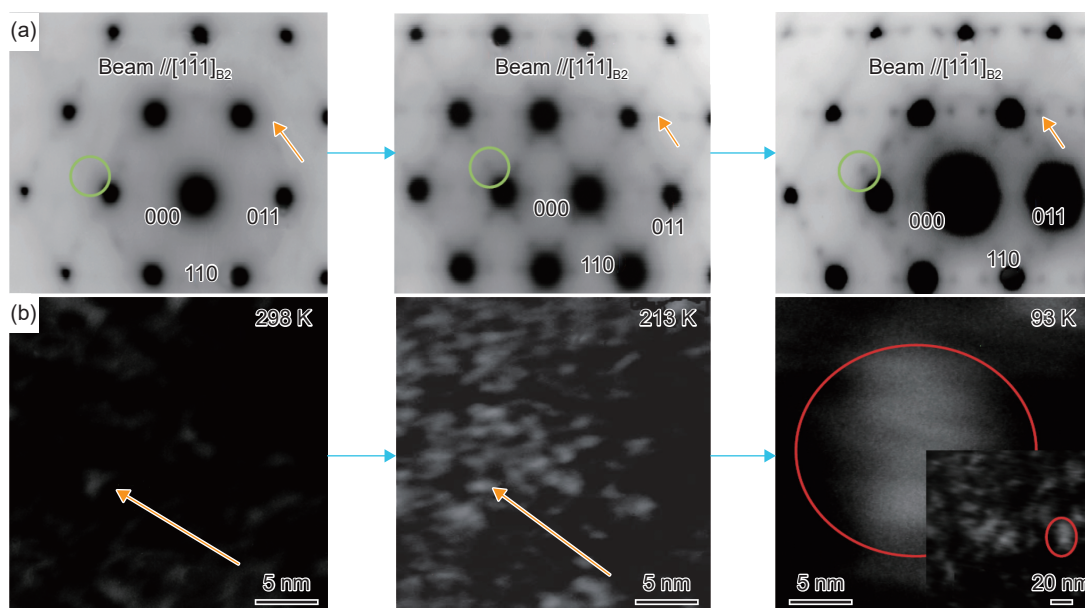


图 2 不同温度下 Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金的电子衍射斑点 (a) 和透射电子暗场像 (b)<sup>[8]</sup>

Fig. 2 Electron diffraction pattern (a) and dark field images (b) of Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> alloy at different temperatures<sup>[8]</sup>

图 2(a) 中的黄色箭头所示。随着温度降低这些 1/3 衍射斑点的强度逐渐增强, 表明在 B2 基体中形成了具有类 R 相结构的纳米尺度的马氏体畴。同时发现类 R 相结构的纳米畴在降温过程中逐渐增加并长大, 最后形成 20~25 nm 的马氏体畴。

需要提及的是, 人们在 20 世纪 70 年代发现, 高 Ni/Ti 比合金及 Ni-Ti-Fe 合金的马氏体相变被抑制, 并呈现负的电阻-温度系数(电阻率随温度降低而逐渐升高)<sup>[4-7]</sup>。这个未解之谜随着应变玻璃转变的发现而得到完美解释, 即: 温度降低时因应变玻璃转变导致的类 R 相结构马氏体畴的形成、增加及长大是合金电阻率逐渐升高的本质原因。

## 2 Ni-Ti 基合金应变玻璃的主要特征

### 2.1 平均结构不变性

研究发现, 除了纳米马氏体畴形成及演化和电阻率随温度降低而逐渐升高, Ni-Ti 基合金的应变玻璃转变还呈现出一些其他重要特征。首先, 应变玻璃转变并不引起合金平均结构的变化, 例如采用 X 射线衍射和差示扫描量热法并不能探测到合金中的应变玻璃转变, 这也是早期的马氏体相变研究中应变玻璃转变未引起人们关注的重要原因。图 3<sup>[37]</sup> 为 Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> 合金在温度变化过程中的电阻率和 X 射线衍射谱。合金在降温过程中发生应变玻璃转变, 形成具有较高电阻率的纳米马氏体畴, 从而导致合金的电阻率持续升高。从合金的 X 射线衍谱只能观察到单一的 B2 母相; 结合电阻率-温度曲线, 即使温度降低至 4.2 K 也未观察到长程应变有序的一级马氏体相变, 从而表明应变玻璃

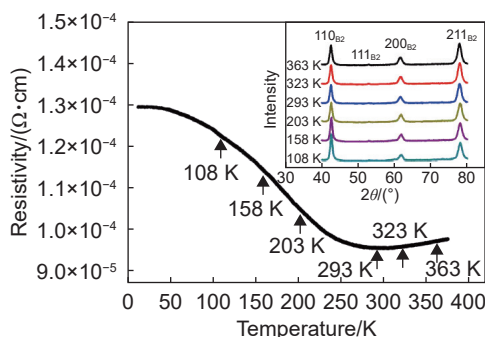


图 3 Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> 合金在不同温度下的电阻率和原位 X 射线衍射谱(降温过程中应变玻璃转变导致电阻率持续升高, 但其平均结构不变)<sup>[37]</sup>

Fig. 3 The resistivity and *in situ* XRD patterns of Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> alloy (during cooling the strain glass transition leads to a gradual rise in resistivity, but the average structure remains invariant)<sup>[37]</sup>

转变的平均晶体结构不变性<sup>[9,37]</sup>。

一般来说, 玻璃现象(包括应变玻璃)的动态冻结特征可通过测试玻璃转变温区动力学性能的频率分散性来表征。例如自旋玻璃或者团簇自旋玻璃, 可测试其交流磁化率的频率依赖性; 对于铁电弛豫体或偶极玻璃, 可测试其交流介电常数的频率依赖性; 采用动态力学分析方法可测试应变玻璃的冻结特征, 即测试其交流储能模量和内耗的频率分散性。图 4<sup>[9]</sup> 为 Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> 应变玻璃合金的动态力学性能的测试结果, 表明该合金经历了从动态无序的局域应变(未冻结的应变玻璃)转变为冻结态的局域有序应变(冻结的应变玻璃)的玻璃转变。

### 2.2 动态力学性能的频率分散性

在应变玻璃转变温区, 动态力学性能具有随频率弥散分布的存储模量低谷和内耗峰, 这是应变玻璃转变的另外一个显著特征。存储模量低谷对应的温度( $T_g(\omega)$ )与频率( $\omega$ )的依赖关系遵守玻璃化转变所特有的 Vogel-Fulcher 方程式, 即  $\omega = \omega_0 \exp[-E_a/k_B(T_g(\omega) - T_0)]$ , 式中  $T_0$ 、 $E_a$ 、 $\omega_0$  和  $k_B$  分别表示理想冻结温度、激活能、频率因子和玻尔兹曼常数。图 4 所示的实验结果表明 Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> 合金发生了应变玻璃转变, 通过 Vogel-Fulcher 公式拟合  $T_g(\omega)$  对  $\omega$  的依赖关系可获得其“理想”冻结温度  $T_0$ (频率为 0 Hz 时的  $T_g$ ) 为 160 K<sup>[9]</sup>。理论上来说,  $T_g = T_0$  时纳米马氏体畴响应静态( $\omega = 0$ )外力的弛豫时间趋近于无穷, 处于理想冻结状态; 实际上, 处于静态外力作用下的纳米马氏体畴在  $T_0$  温度开始冻结, 但是纳米畴在  $T_0$  温度以下仍然可以响应外力而进行再取向, 虽然此时的响应过程缓慢。在应变玻璃转变过程中, 纳米马氏体畴的转动需要克服能垒, 从而产生能量损耗并由此导致内耗峰

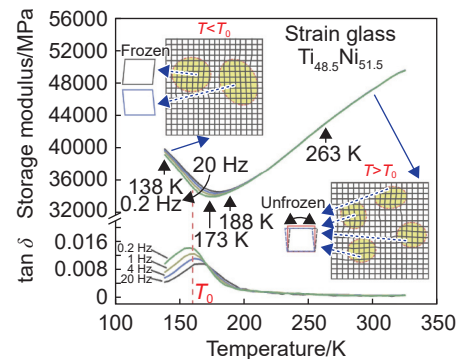


图 4 Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> 应变玻璃合金的动态力学性能的测试结果<sup>[9]</sup>

Fig. 4 Dynamic mechanical measurement of strain glass Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> alloy<sup>[9]</sup>

出现<sup>[9]</sup>。

### 2.3 遍历性缺失

非各态遍历性(遍历性缺失)是应变玻璃转变的另外一个重要特征<sup>[10]</sup>。当玻璃体系变为冻结态时,其各态遍历性则被中断,此时该体系被限定在多重自由能低谷中的某特定微观状态,并在实验期限内不转变为其他微观状态。玻璃态的遍历性缺失可通过实验测试其物理性质(如应变)对温度-外场变化(历史)的依赖性进行表征,各态遍历体系的物理性质不具有温度-外场历史依赖性。玻璃态物理性质对温度-外场变化的依赖性通常采用零场冷却(ZFC)/场冷却(FC)测试方法进行表征,该方法最初用来表征自旋玻璃的遍历性缺失<sup>[10,37]</sup>。图5<sup>[10]</sup>为该方法测试得到的Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub>应变玻璃和铁电弛豫体及团簇-自旋玻璃的ZFC/FC曲线。Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub>合金的加热ZFC曲线峰值温度为168 K,该温度与应变玻璃的 $T_g$ 相对应;与ZFC曲线相比,FC曲线随温度升高单调下降。值得注意的是,应变玻璃的ZFC和FC曲线在远高于ZFC曲线峰值温度开始交汇,却在峰值温度附近开始偏离,远低于峰值温

度时偏离显著增大。Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub>合金的ZFC和FC曲线在峰值温度下显著偏离,表明低于该温度时其应变状态对温度-外场变化(历史)具有依赖性,从而成为冻结态应变玻璃遍历性缺失的直接证据。

从图5可以看出,Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub>应变玻璃具有与铁电弛豫体及团簇-自旋玻璃类似的遍历缺失性质,由此表明遍历缺失是铁性玻璃(应变玻璃、自旋玻璃和弛豫体)转变的重要特征。另外,3种玻璃体系ZFC曲线的峰非常宽化,FC曲线在高于 $T_g$ 温度开始偏离ZFC曲线,表明遍历性缺失始于 $T_g$ 温度之上,并在后续冷却过程中逐渐演化<sup>[10,37]</sup>。

## 3 Ni-Ti 基应变玻璃的性能

### 3.1 形状记忆效应和超弹性

近等原子比Ni-Ti合金在温度场和应力场作用下可发生热弹性马氏体转变和逆马氏体转变,从而呈现优异的形状记忆效应和超弹性<sup>[1,3]</sup>。形状记忆合金在逆马氏体相变完成温度( $A_f$ )之上施加适度变形,卸载过程中应力引发的形变可完全恢复,并

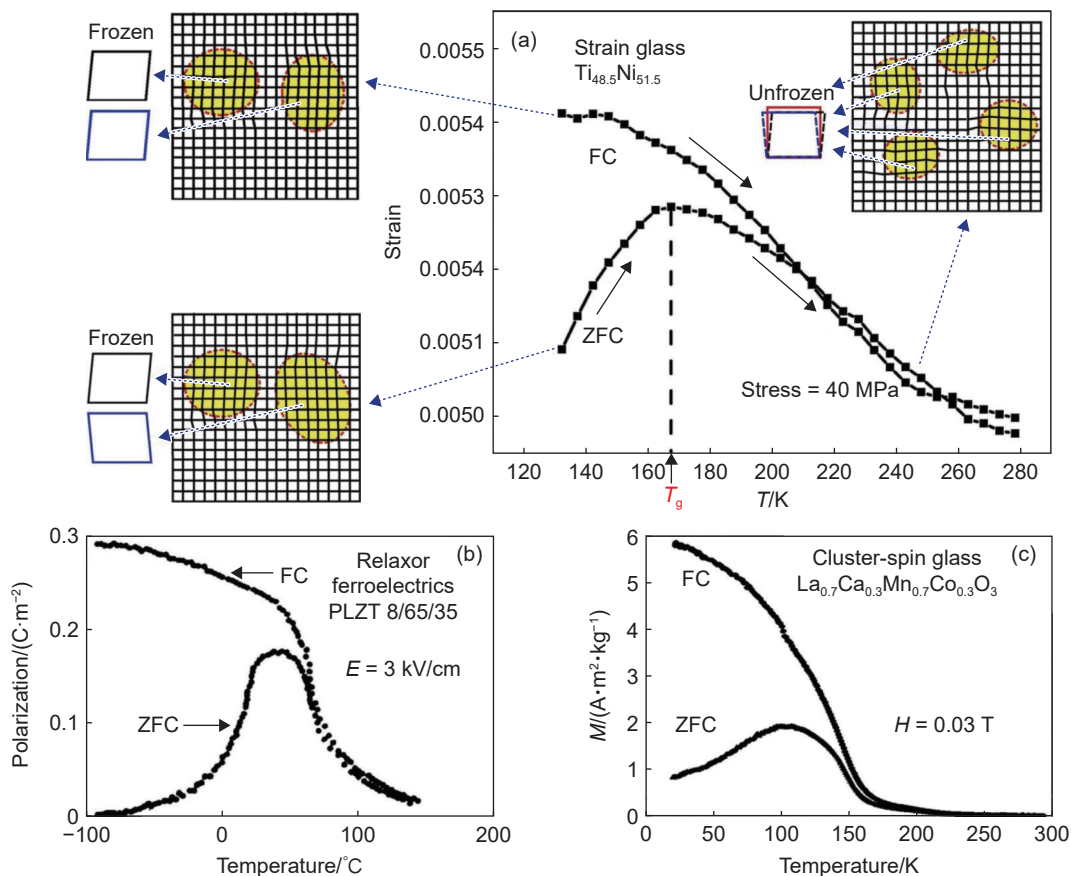


图5 Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub>应变玻璃(a)与PLZT 8/65/35铁电弛豫体(b)及La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>团簇玻璃(c)的ZFC/FC曲线图<sup>[10]</sup>

Fig. 5 The ZFC/FC curves of Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> strain glass in comparison to that of a ferroelectric relax (a) or PLZT 8/65/35 (b) and cluster-spin glass La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> (c)<sup>[10]</sup>

表现为高、低两个应力平台的类旗帜形超弹性应力-应变曲线。高应力平台对应应力诱发马氏体相变以及马氏体变体去孪晶过程导致的应变,低应力平台则对应卸载时的逆马氏体相变过程<sup>[3]</sup>。如前所述,铁弹性(马氏体相变)合金掺杂足够缺陷可导致自发马氏体相变完全抑制,并让位于应变玻璃转变。Ren 研究团队<sup>[9]</sup>深入研究了  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  应变玻璃合金的微结构演化。研究发现,尽管应变玻璃在冷却过程中不发生一级马氏体相变,但在应力作用下因应力诱发应变玻璃向马氏体转变,以及应力卸载过程的逆转变,  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  应变玻璃仍然呈现出良好的形状记忆效应和超弹性,图 6<sup>[9]</sup>为  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  应变玻璃跨越“理想”冻结温度  $T_0$  (160 K) 的宽温域应力-应变曲线以及形状记忆效应和超弹性的演示照片。

由图 6 所示的应力-应变曲线和相应的演示照片可以看出,在低于  $T_0$  温度的 138 K 情况下,应变玻璃在应力作用下产生显著变形,当温度升高至 173 K ( $>T_0$ ) 时变形逐渐消失,样品回复至初始形状,呈现典型的形状记忆效应。另外,当  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  应变玻璃在高于  $T_0$  温度的 173 K 加载变形时,卸载后则呈现大的可恢复应变,表现出良好的超弹性。在更高的加载温度如 188 K,合金具有与 173 K 类似的超弹性行为,只不过临界应力更高一些。在远高于  $T_0$  温度的 263 K,加载应力不足以诱发应变玻璃的超弹性,合金的应力-应变曲线呈现线性变形行为。事实上,诱发玻璃合金超弹性的低温极限并非恰好在  $T_0$  温度,而是稍低于  $T_0$  温

度<sup>[9,37]</sup>。

既然应变玻璃合金在冷却过程中不出现  $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$  和  $\text{B2} \rightarrow \text{R}$  马氏体相变,那么如何理解应变玻璃的形状记忆效应和超弹性的物理机制呢? Ren 研究团队<sup>[9]</sup>的原位 X 射线衍射实验结果表明,当  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  应变玻璃在无应力作用下冷却至 138 K ( $<T_0$ ),其相组成为“伪 B2 相”,即 B2 基体中弥散分布着 X 射线衍射不能辨识的纳米马氏体畴。当加载至约 200 MPa (图 6 中 138 K 的应力-应变曲线的平台应力), B2 相的衍射峰强度降低并伴随  $\text{B19}'$  马氏体衍射峰出现;当继续加载至 280 MPa (图 6 中 138 K 曲线的最高应力值), B2 相衍射峰消失且  $\text{B19}'$  马氏体的衍射峰强度达到最高。另外,当应力卸载至零时,  $\text{B19}'$  马氏体相的衍射强度基本不变,由此表明卸载后的  $\text{B19}'$  马氏体依然处于稳定状态。此后将合金加热至 195 K ( $>T_0$ ),  $\text{B19}'$  马氏体相的衍射峰消失,同时“伪 B2 相”再次出现,这与合金加热到高于  $T_0$  温度的形状记忆效应相对应。因此,原位 X 射线衍射的实验结果表明,应变玻璃的塑性变形对应于应力诱发“伪 B2 相”的应变玻璃  $\rightarrow \text{B19}'$  的马氏体转变,而加热 ( $T > T_0$ ) 导致源自应力诱发的  $\text{B19}'$  马氏体  $\rightarrow$  未冻结的应变玻璃之间的转变,并引发合金的形状记忆效应或应变恢复。这个微观过程与传统 Ni-Ti 形状记忆合金的微观组织演化过程有显著差异,后者的塑性变形来自马氏体的孪晶过程(马氏体变体迁移),其形状回复来自逆马氏体相变。

根据  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  应变玻璃超弹性变形过程的

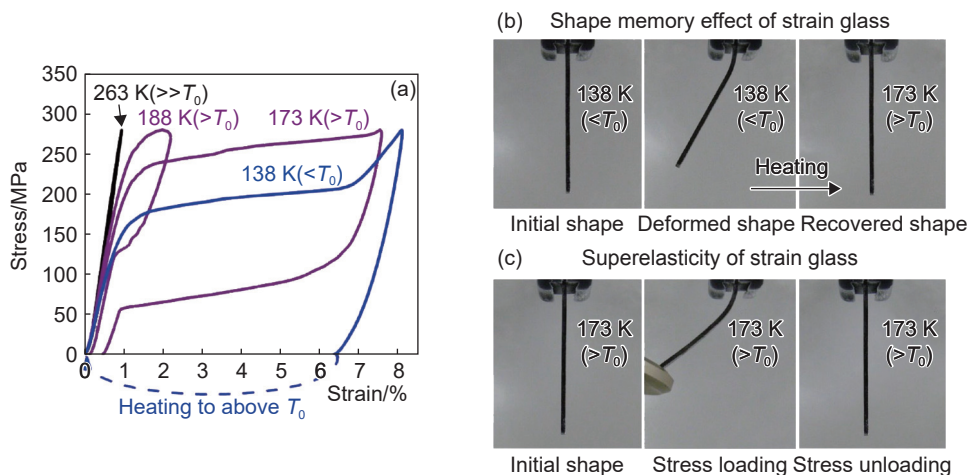


图 6  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  应变玻璃的形状记忆效应和超弹性<sup>[9]</sup> (a)跨越应变玻璃“理想”冻结温度  $T_0$  (160 K) 的应力-应变曲线; (b)形状记忆效应演示照片; (c)超弹性演示照片

Fig. 6 The shape memory effect and superelasticity of  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  strain glass alloy<sup>[9]</sup> (a) the stress-strain curves over a wide temperature range spanning the ideal freezing temperature  $T_0$  (160 K) of strain glass transition; (b) visual evidence for shape memory; (c) visual evidence for superelasticity

X 射线衍射谱, 合金在高于  $T_0$  的 173 K 表现为“B2”结构, 这符合应变玻璃的结构特征。当施加 250 MPa 的应力后 B19' 马氏体的衍射峰开始出现, 并伴随着 B2 衍射峰的弱化, 表明应力诱发了“伪 B2 相”应变玻璃  $\rightarrow$  B19' 的马氏体转变, 这与图 6 中 173 K 的应力-应变曲线中的应力平台对应。应力升高至 280 MPa 时 B2 相的衍射峰完全消失, 意味着未冻结的应变玻璃完全转变为 B19' 马氏体。卸载时 B19' 马氏体的衍射峰逐渐消失, B2 相的衍射峰出现并逐渐强化, 表明应力诱发的马氏体转变回“伪 B2 相”结构的未冻结应变玻璃。因此, 应变玻璃在  $T_0$  温度以上呈现的超弹性归因于应力诱发的未冻结的应变玻璃  $\leftrightarrow$  B19' 马氏体的可逆转变。需要指出, 应变玻璃的超弹性行为与传统马氏体合金的超弹性具有显著区别。从热力学角度来说, 传统马氏体相变合金的超弹性或应力诱发马氏体相变主要取决于温度诱发的自发马氏体相变; 而对于应变玻璃来说, 不存在自发马氏体相变, 马氏体仅由应力诱发。总之, 应变玻璃的形状记忆效应和超弹性来自应力诱发的应变玻璃  $\rightarrow$  长程应变有序马氏体之间的转变<sup>[9]</sup>。

### 3.2 窄滞后后宽温域超弹性

如前所述, Ni-Ti 基合金掺杂足够的缺陷可抑制马氏体相变并代之以应变玻璃转变, 应变玻璃在应力作用下也可以产生形状记忆效应和超弹性<sup>[9,11-12]</sup>。需要指出, 应变玻璃的形状记忆效应以及超弹性机制与合金的缺陷类型和浓度密切相关<sup>[9,18,38]</sup>。例如

缺陷浓度不高的弱应变玻璃(如  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  合金), 其形状记忆效应和超弹性来自应变玻璃  $\leftrightarrow$  B19' 马氏体相变, 其超弹性应力-应变曲线与传统 Ni-Ti 基合金类似, 呈现滞后显著的类旗帜形特征, 可恢复应变接近 8%; 而高缺陷浓度的  $\text{Ni}_{44.5}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{5.5}$  和  $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_6$  强应变玻璃合金, 在温度场和应力场作用下无应变玻璃  $\leftrightarrow$  B19' 马氏体相变出现, 只发生应变玻璃  $\leftrightarrow$  R 相变, 其超弹性具有小回复应变、窄滞后和宽温域特征<sup>[18,21-22]</sup>。图 7 给出由计算和实验所得不同温度下  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 、 $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_2$  和  $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_6$  合金的应力-应变曲线<sup>[18]</sup>。从图 7(c)、(d) 的实验结果可以看出,  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_2$  马氏体合金的超弹性温区不超过 18 K (在 286~268 K 之间); 而  $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_6$  应变玻璃的超弹性温区扩大到 28 K 以上<sup>[18]</sup>。

除了向 Ni-Ti 合金中掺杂点缺陷, 采用冷变形引入大量位错或通过热处理引入纳米尺度析出相等也可以抑制马氏体相变并实现应变玻璃转变<sup>[16,39-42]</sup>。值得注意的是, 缺陷类型也会影响应变玻璃的微结构及其力学性能。例如, 近期关于 Ni-Ti 形状记忆合金冷轧变形导致应变玻璃形成的研究表明, 27% 及以上的冷轧变形可完全抑制  $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$  合金的 B19' 马氏体相变, 并以应变玻璃转变代之。另外, R 结构和 B19' 结构的两种纳米畴共存于 B2 基体中。R 纳米畴随着温度降低而持续长大, 并在低于  $T_g$  温度发生纳米尺度的 B2  $\rightarrow$  R  $\rightarrow$  B19' 转变。在应力作用下,  $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$  应变玻璃呈现出近线性(窄滞后)和大回复应变(4%)的宽温域

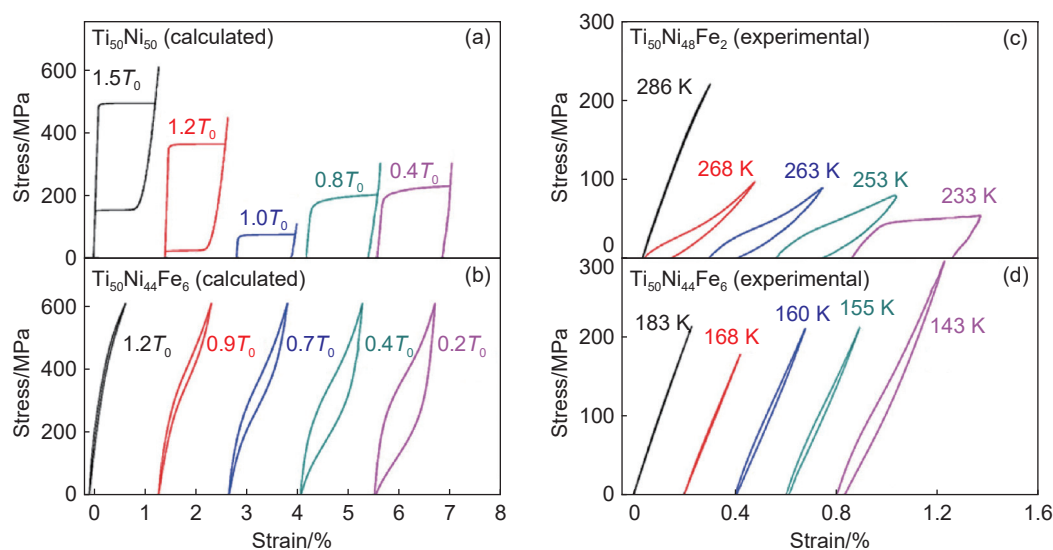


图 7 计算所得不同温度下  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  (a) 和  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  (b) 合金的应力-应变曲线及测试所得不同温度下  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$  (马氏体相变成分) (c) 和  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  (应变玻璃转变成分) (d) 合金的应力-应变曲线<sup>[18]</sup>

Fig. 7 Calculated stress-strain curves for  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  (a) and  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  (b) at different temperatures, and experimentally measured stress-strain curves for  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$  (a normal martensitic composition) (c) and  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  (a strain glass composition) (d) at different temperatures<sup>[18]</sup>

超弹性<sup>[39-40]</sup>。图8给出了由冷轧变形( $\epsilon_p=27\%$ )获得的 $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ 应变玻璃合金的应力-应变曲线、不同温度下的应力滞后和弹性模量、室温下的循环拉伸测试结果以及循环拉伸测试中的最大应变和残余应变<sup>[39]</sup>。

研究表明,如果Ni-Ti基应变玻璃在应力作用下只涉及纳米马氏体畴的演化而不发生B19'马氏体转变,则表现出具有窄滞后特征的超弹性;该窄滞后超弹性的机制在于应力作用下纳米马氏体畴的演化不需要形核过程,从而避免因形核导致的能量损耗,应变玻璃的应力-应变曲线呈现窄滞后或近线性超弹性<sup>[18,21,38-41]</sup>。例如, $\text{Ni}_{44.5}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{5.5}$ 和 $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_6$ 应变玻璃中的R纳米畴本身就是应变玻璃 $\rightarrow$ R马氏体转变的核心,因此无需形核过程。但由于R相的相变应变比较小,从而导致窄滞后超弹性的可回复应变比较低(不超过1%)<sup>[18,21]</sup>。 $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ 应变玻璃加载过程中,与缺陷的局域应力相匹配但与外部应力不协调的R和B19'纳米马

氏体畴将缩小或消失,而与内部局域应力和外部应力都匹配的纳米马氏体畴将持续长大,并形成以B19'纳米畴为主的微观结构。在之后的卸载过程中,与缺陷相关的局域应力场有利于形成不同取向的纳米马氏体变体畴,应变玻璃逐渐恢复到加载前的初始结构状态(纳米畴分布于B2基体中),这个过程也无需通过形核来完成,从而导致应变玻璃在加载-卸载过程的窄滞后。因B19'纳米畴的相变应变比较大, $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ 应变玻璃的窄滞后超弹性展现出较高的可回复应变(如6%)<sup>[39-41]</sup>。

基于上述原理, Ren研究团队采用三步热-机械处理方法,即50%拉伸变形、573 K退火10 min和12%拉伸变形,制备了R纳米畴与B19'纳米畴共存的 $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ 应变玻璃,该合金兼具超高强度和um柔性(大可回复应变和超低弹性模量),被称为DS-STG(dual-seed strain glass)合金<sup>[23]</sup>。图9给出了超高强度和um柔性DS-STG合金与典型金属合金及有机材料的性能对比图<sup>[23]</sup>。

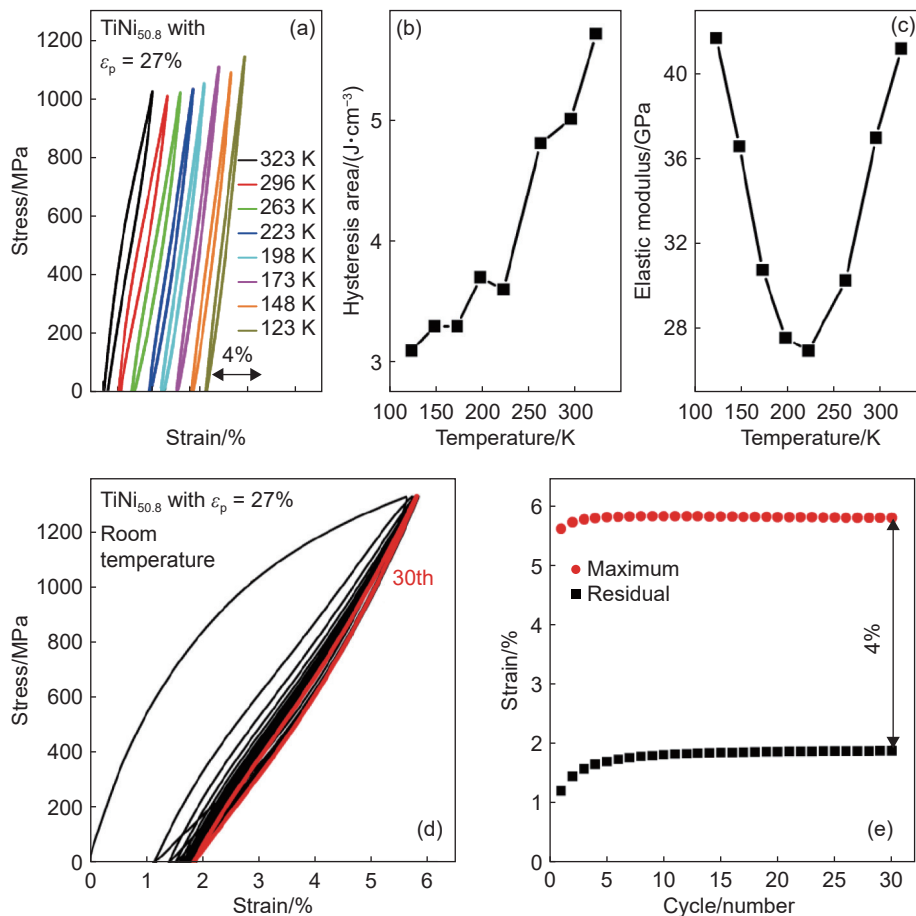


图8 由冷轧变形( $\epsilon_p=27\%$ )获得的 $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ 应变玻璃应力-应变曲线(a)、不同温度下的滞后面积(b)和弹性模量(c)、室温下的循环拉伸测试结果(d)及最大应变和残余应变(e)<sup>[39]</sup>

Fig. 8 Stress-strain curves of cold rolled ( $\epsilon_p=27\%$ )  $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$  strain glass at different temperatures (a), temperature dependent hysteresis area (b) and elastic modulus (c), tensile cycling test at room temperature and (d) the maximum strain and residual strain (e)<sup>[39]</sup>

DS-STG 丝材样品具有 1.8 GPa 的超高屈服强度、10.5 GPa 的超低初始模量和接近 8% 的超大弹性应变, 因此展现出高于其他材料的柔性品质因数 ( $\sigma_y/E \approx 0.17$ )。另外, 合金的上述性能在  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  到  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的温度区间保持不变, 并在高应变下表现出优异的抗疲劳性能<sup>[23]</sup>。在此之前, Lv 等<sup>[42]</sup> 在炉冷态  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  合金中不但观察到 R 纳米畴与 B19' 纳米畴共存, 还证实了应变玻璃转变与 B19' 马氏体相

变的共存现象; Liang 等<sup>[43]</sup> 在冷轧态  $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$  合金中观察到两步应变玻璃转变, 即: B2  $\rightarrow$  R 应变玻璃  $\rightarrow$  B19' 应变玻璃转变。图 10 为  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  合金微结构演化的表征结果<sup>[42]</sup>, 分别给出合金在变温过程中的差示扫描量热曲线、电阻曲线和动态力学性能曲线。由图 10 可以看出,  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  合金在冷却过程中分别发生马氏体相变与两种应变玻璃转变(R 应变玻璃转变和 B19' 应变玻璃转变)<sup>[42]</sup>。深入的实

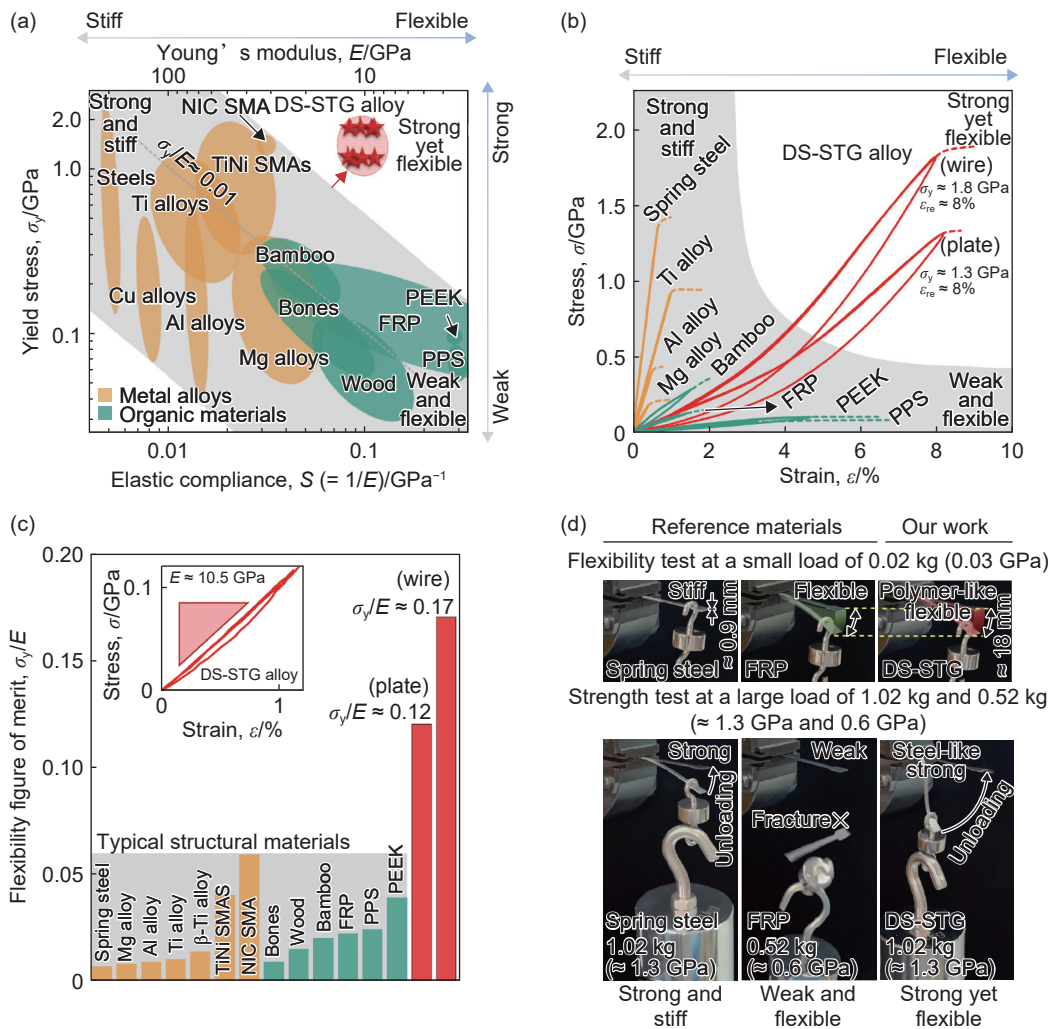


图 9 兼具超高强度和柔性的 DS-STG 合金与典型金属合金及有机材料的性能对比图<sup>[23]</sup> (a)DS-STG 合金表现出类似钢材的高强度和类似高分子材料的超低杨氏模量; (b)DS-STG 合金(板材和线材样品)与典型金属合金(淬火 65Mn 弹簧钢、Ti-6Al-4V ELI 钛合金、7021-T62 铝合金和 AZ91D 镁合金)及有机材料(竹子、玻璃纤维增强塑料(FRP)、聚醚醚酮(PEEK)和聚苯硫醚(PPS))在弹性极限内的应力-应变曲线(虚线表示弹性极限之外的塑性变形行为); (c)DS-STG 合金的柔性品质因数  $\sigma_y/E$  远超现有其他结构材料; (d)兼具“强且柔”特性的 DS-STG 合金与两种传统材料(高刚度弹簧钢和杨氏模量为 11 GPa 的高柔性 FRP)的性能比较照片

Fig. 9 A polymer-like ultrahigh-strength DS-STG alloy compared with typical metal alloys and organic materials<sup>[23]</sup> (a)the DS-STG alloy exhibits a combination of steel-like high strength and polymer-like ultralow Young's modulus; (b)stress-strain curves of the DS-STG alloy(plate and wire samples) compared with those of typical metal alloys(quenched 65Mn spring steel, Ti-6Al-4V ELI Ti alloy, 7021-T62 Al alloy and AZ91D Mg alloy) and organic materials(bamboo, FRP, PEEK and polyphenylene sulfide(PPS)) within their elasticity limit; (c)the flexibility figure of merit  $\sigma_y/E$  of DS-STG alloys far exceeds that of existing structural materials; (d)the picture of the unconventional strong yet flexible property of the DS-STG alloy, which contrasts with that of two conventional materials, one being a strong and stiff spring steel and the other being a weak and flexible FRP with Young's modulus of 11 GPa

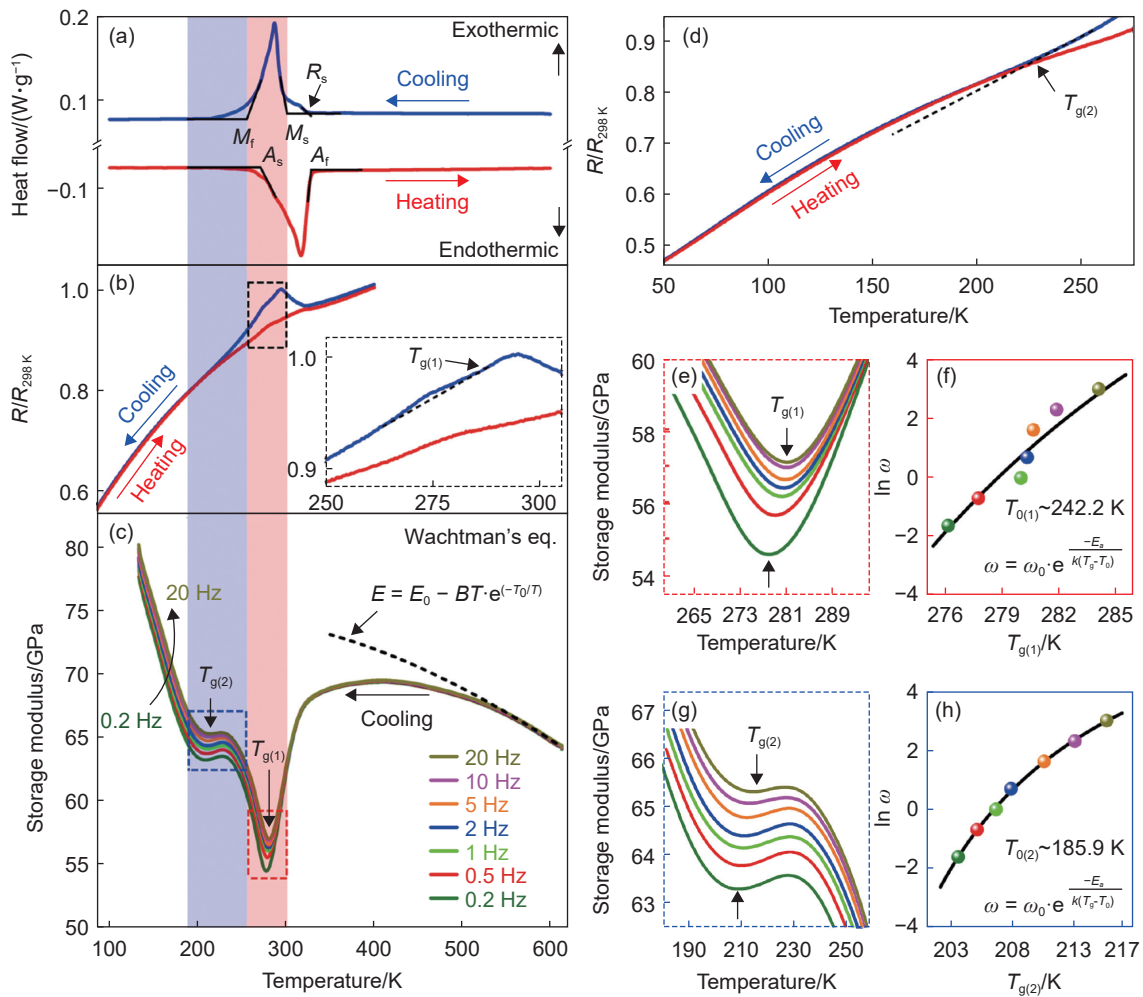


图 10 变温过程中  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  合金微观结构演化的表征结果<sup>[42]</sup> (a)差示扫描量热曲线; (b)电阻曲线; (c)动态力学性能曲线; (d)局部电阻曲线; (e)、(g)分别为图(d)中红色和蓝色虚线矩形的局部放大图; (f)、(h)分别为 B2→R 和 B2→B19'应变玻璃转变中  $T_g$  随频率的变化,并符合 Vogel-Fulcher 方程

Fig. 10 Macroscopic characterizations of phase transformation behaviors in  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  alloy<sup>[42]</sup> (a)heat flow curves; (b)electric resistivity curves; (c)dynamic mechanical property curves; (d)partial electric resistivity curves; (e), (g)the magnification of red and blue-dashed rectangles in Fig. (d), respectively; (f), (h)independently show the frequency-dependent dip temperatures of  $T_{g(1)}$  for B2→R strain glass transition and  $T_{g(2)}$  for B2→B19' strain glass transition, which obey the Vogel-Fulcher relation

B2→R strain glass transition and  $T_{g(2)}$  for B2→B19' strain glass transition, which obey the Vogel-Fulcher relation

验研究表明,  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  合金中马氏体相变与两种应变玻璃转变共存的物理机制与微观组织不均匀性及成分不均匀性高度相关。在冷却过程中, 高度富 Ni 的  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  合金因多种金属间化合物相 ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  及  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ) 的析出导致基体的成分呈现高度不均匀性。金属间化合物相周围贫 Ni 的 B2 区域发生 B2→R 和 B2→B19' 马氏体相变, 而分布着纳米尺度  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  相的富 Ni 的 B2 区域发生 B2→R 应变玻璃→B19' 应变玻璃转变。事实上, 即使在不含纳米  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  颗粒的富 Ni 的 B2 区域, 依然可以观察到成分的不均匀性, 图 11 给出由配备能谱仪的扫描透射电子显微镜 (STEM-EDS) 对  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  合金 B2 基体区域的分析表征结果, 表明

在 B2 区域内 Ni 和 Ti 元素呈现不均匀分布<sup>[42]</sup>。

### 3.3 高阻尼性能和基于应力的阻尼调控

阻尼或内耗是材料的重要特性, 体现了将振动的机械能转变为热(耗散)的能力, 因此材料的阻尼效应可用于减振和降噪。材料的阻尼行为机制有多种, 如点缺陷和缺陷对的迁移、与位错相关的相互作用以及界面运动(如马氏体和奥氏体界面、孪晶界面和畴界面)等<sup>[12]</sup>。应变玻璃转变的相关研究表明, 应变玻璃转变也会引起阻尼效应<sup>[8-10,13,29]</sup>。从图 4 和图 12<sup>[13,29]</sup> (a)、(b) 分别所示的  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$ 、 $\text{Ni}_{43.5}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{6.5}$  及  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Cr}_{10}$  应变玻璃的动态力学性能曲线可以看出, 纳米应变畴的动态冻结过程(应变玻璃转变)导致宽化的阻尼(内

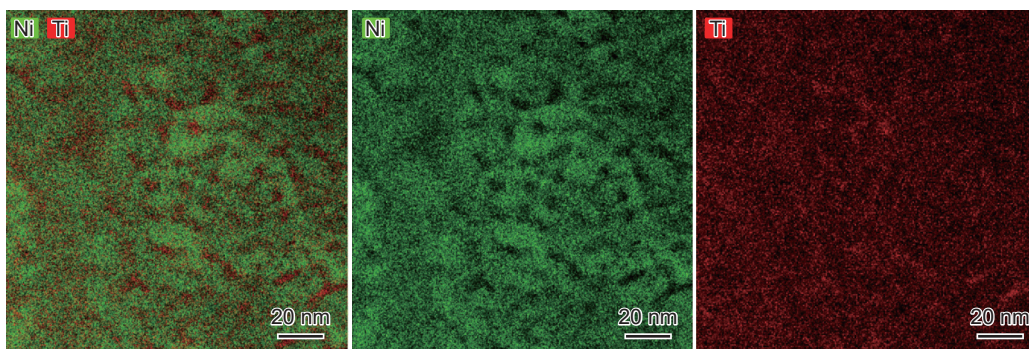


图 11 Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> 合金 B2 基体的 STEM-EDS 分析结果(表明 B2 区域的 Ni 和 Ti 元素呈现不均匀分布)<sup>[42]</sup>

Fig. 11 The results of STEM-EDS mapping, demonstrating apparent inhomogeneous distribution of Ni and Ti elements in B2 matrix of Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> alloy<sup>[42]</sup>

耗)峰出现,且应变玻璃转变导致的阻尼峰无滞后效应。由图 12(a)可见, Ni<sub>43.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>6.5</sub> 应变玻璃加热和冷却过程的阻尼峰相互重合,这与传统马氏体相变所具有的温度滞后阻尼行为显著不同。应变玻璃在宽温域呈现无滞后阻尼特征,这使其在高阻尼材料领域具有应用潜力。

Wang 等根据 Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub>、Ni<sub>43.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>6.5</sub> 和 Ti<sub>50</sub>Pd<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub> 应变玻璃的阻尼性能,提出应变玻璃的阻尼能力取决于其冻结温度,即具有较高  $T_g$  温度的应变玻璃呈现较高的阻尼峰值<sup>[12]</sup>。从阻尼本质来看,应变玻璃的阻尼能力与纳米尺度应变畴的移动能力有关,纳米畴的移动能力依赖于应变玻璃的冻结温度  $T_g$ 。一般来说,纳米畴的移动能力随着  $T_g$  温度的升高而增强,因为高的  $T_g$  温度意

味着更强的热激活能力。举例来说,具有较低冻结温度 (<200 K) 的 Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> 和 Ni<sub>43.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>6.5</sub> 应变玻璃的阻尼峰值较低 (<0.02)<sup>[9, 13]</sup>;相比之下,具有较高冻结温度(约 290 K) 的 Ti<sub>50</sub>Pd<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub> 应变玻璃的阻尼峰值约为 0.033<sup>[29]</sup>。尽管如此,目前应变玻璃阻尼性能与温度的相关性数据相对有限,给出应变玻璃阻尼能力取决于其冻结温度的结论为时尚早。应变玻璃的冻结温度、合金种类和应变玻璃的纳米畴结构对其阻尼性能都应构成影响,例如最近有报道指出,磁性应变玻璃合金 Ni<sub>43</sub>Co<sub>12</sub>Mn<sub>20</sub>Ga<sub>25</sub> 的阻尼峰值可达 0.08,其冻结温度约为 250 K<sup>[32]</sup>。

研究表明,应变玻璃的阻尼能力可以通过外加应力进行调控<sup>[20]</sup>, Ni<sub>51.5</sub>Ti<sub>48.5</sub> 应变玻璃的阻尼行为

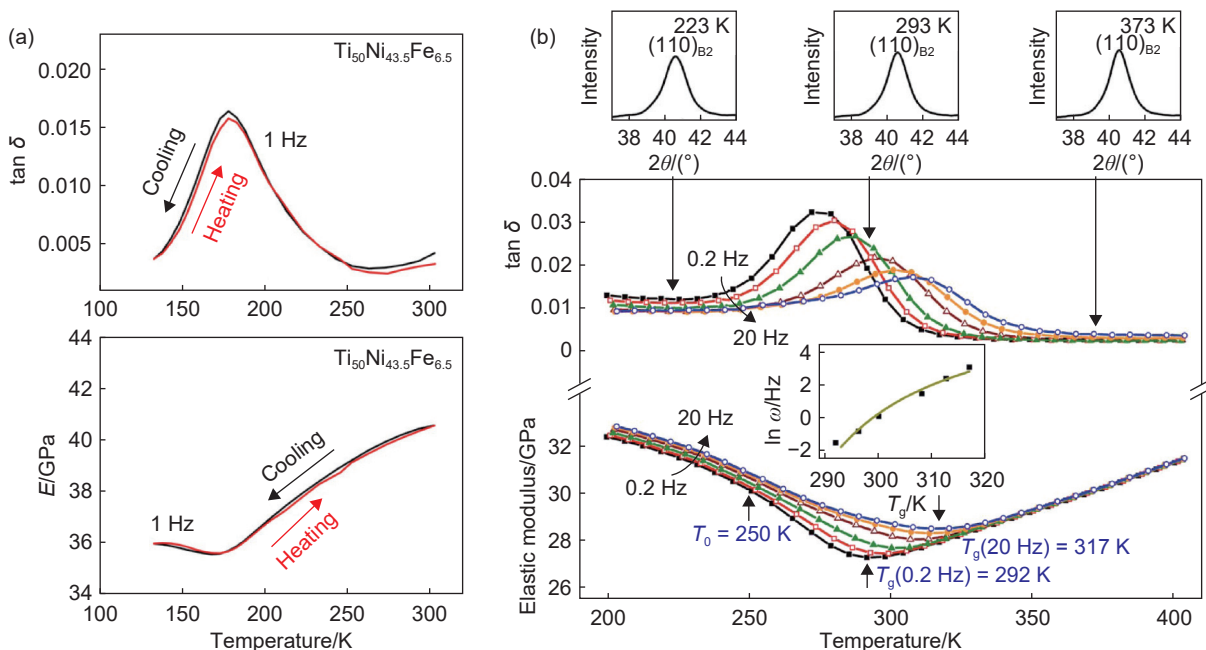


图 12 Ni<sub>43.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>6.5</sub>(a)<sup>[13]</sup> 和 Ti<sub>50</sub>Pd<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub>(b)应变玻璃的储能模量曲线<sup>[29]</sup>

Fig. 12 The temperature vs storage modulus curves for Ni<sub>43.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>6.5</sub>(a)<sup>[13]</sup> and Ti<sub>50</sub>Pd<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub>(b) strain glass alloys<sup>[29]</sup>

随应力的变化曲线如图13<sup>[20]</sup>所示。在较低的应力下(<139 MPa),合金因应变玻璃转变而呈现出宽化的内耗峰。但是随着应力增加到194 MPa和306 MPa,在宽化的应变玻璃转变阻尼峰的低温端肩部出现一个尖锐的阻尼峰。在高应力(>360 MPa)水平下只有尖锐的阻尼峰出现,其峰值比无外加应力的应变玻璃阻尼峰提高近8倍。通过外加应力调控应变玻璃阻尼的物理机制在于,合金在不同应力水平下其转变路径不同<sup>[33]</sup>。低应力作用下,合金只经历应变玻璃转变;中等应力水平下,合金首先在较高温度下经历应变玻璃转变,然后在较低温度下发生马氏体相变;高应力水平下,合金只发生马氏体转变,而不产生应变玻璃转变。

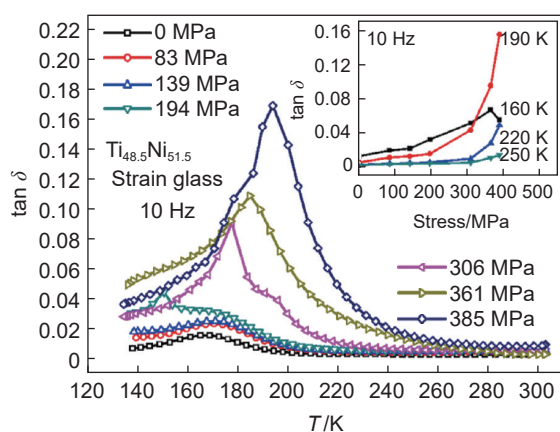


图13  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  应变玻璃的阻尼行为随应力的变化曲线(外加应力可显著改变合金在160 K到250 K温度区间的内耗值(频率为10 Hz))<sup>[20]</sup>

Fig. 13 Stress changed damping behavior for  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  strain glass(The internal friction value can be changed greatly by bias stress in the temperature range from 160 K to 250 K with the testing frequency of 10 Hz)<sup>[20]</sup>

## 4 结论与展望

向近等原子比 Ni-Ti 合金中引入足够的溶质原子、位错以及纳米析出物等缺陷,可有效抑制合金的一级马氏体相变,取而代之以短程有序的晶格应变微区(纳米马氏体畴)为显著特征的应变玻璃转变。Ni-Ti 基应变玻璃具有宏观晶体结构不变、动态力学性能随频率弥散分布、各态遍历性缺失等特征,并可在应力作用下呈现窄滞后、宽温域超弹性和高阻尼效应。

在外部应力作用下, Ni-Ti 基应变玻璃无论发生 B19' 马氏体相变还是 B19' 纳米畴的取向性生长,合金都可以获得大回复应变的超弹性,区别在

于应变玻璃发生 B19' 马氏体相变的超弹性呈现出宽滞后,而基于 B19' 纳米畴取向性生长的超弹性具有窄滞后特征。Ni-Ti 基应变玻璃的超弹性温度区间取决于缺陷浓度、缺陷强度与合金的力学强度,高的缺陷浓度和缺陷强度可导致合金在低温和极低温度下不产生热致马氏体相变,这是合金在低温或超低温下获得超弹性的必要条件。另外, Ni-Ti 基应变玻璃需具有较高的力学强度,以确保在较高温度下应力诱发 B19' 马氏体相变或 B19' 纳米畴取向性生长之前不产生永久塑性变形,从而在宽温度区间获得超弹性。

近年来关于 Ni-Ti 基应变玻璃合金研究的结果及进展不但丰富了马氏体相变的学术研究,也为具有奇异性能的 Ni-Ti 基应变玻璃合金的研究和发展提供了理论指导。鉴于 Ni-Ti 基形状记忆合金在航空航天、机械电子以及生物医疗等领域已经获得广泛应用, Ni-Ti 基应变玻璃的研究和发展势必会进一步拓宽其在诸多工业领域的应用,因为缺陷掺杂和热-机械处理可赋予该类合金优异的力学性能和多功能属性,例如高屈服强度、低弹性模量、宽温域超弹性和类线性窄滞后超弹性等,具有这些性能的 Ni-Ti 基应变玻璃合金在深空探测、生物医疗及智能控制等领域具有重要应用前景。事实上,具有高强和宽温域超弹性的 Ni-Ti 基应变玻璃合金已成功应用于深空探测器的样品采集系统,并取得了良好效果。

## 参考文献:

- [1] OTSUKA K, WAYMAN C. Shape memory material [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998: 1-27.
- [2] BUEHLER W J, GILFRICH J V, WILEY R C. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34: 1475-1477.
- [3] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50: 511-678.
- [4] HONMA T, TAKEI H. Effect of heat treatment on the martensitic transformation in TiNi compound[J]. *Journal of The Japan Institute of Metals*, 1975, 39: 175-182.
- [5] FUKUDA T, KAKESHITA T, SABURI T, et al. Negative temperature dependence of electrical resistivity in Ti-Ni alloys[J]. *Physica B*, 1997, 237/238: 609-611.
- [6] SOMSEN C, ZAHRES H, KASTNER J, et al. Influence of thermal annealing on the martensitic transitions in Ni-Ti shape memory alloys[J]. *Materials Science and Engi-*

- neering; A, 1999, 273/275: 310-314.
- [7] CHOI M, FUKUDA T, KAKESHITA T. Anomalies in resistivity, magnetic susceptibility and specific heat in iron-doped Ti-Ni shape memory alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53: 869-873.
- [8] 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: 205702.
- [9] WANG Y, REN X B, OTSUKA K. Shape memory effect and superelasticity in a strain glass alloy[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97: 225703.
- [10] WANG Y, REN X, OTSUKA K, et al. Evidence for broken ergodicity in strain glass[J]. *Physical Review B*, 2007, 76: 132201.
- [11] REN X B. Strain glass and strain glass transition, in disorder and strain-induced complexity in functional materials[M]// Springer Series in Materials Science. Berlin: Springer Group, 2012: 201-225.
- [12] WANG Y, WANG D, ZHOU Y M, et al. Strain glass as a novel multi-functional material, in mesoscopic phenomena in multifunctional materials[M]//Springer Series in Materials Science. Berlin: Springer Group, 2014: 271-288.
- [13] WANG D, ZHANG Z, ZHANG J, et al. Strain glass in Fe-doped Ti-Ni[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 6206-6215.
- [14] CUI J, REN X B. Elinvar effect in Co-doped TiNi strain glass alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105: 061904.
- [15] 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: 5433-5442.
- [16] ZHANG J, XUE D Z, CAI X Y, et al. Dislocation induced strain glass in  $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$  alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 120: 130-137.
- [17] LAI Y Z, WANG K, LV C, et al. Strain glass transition in  $Ni_{47.5+x}Ti_{50-x}Fe_{2.5}$  alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 929: 167387.
- [18] 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.
- [19] NIITSU K, OMORI T, KAINUMA R. Stress-induced transformation behaviors at low temperatures in Ti-51.8Ni shape memory alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102: 231915.
- [20] WANG Y, SONG X, DING X, et al. Stress changed damping and associated transforming behavior in a  $Ti_{48.5}Ni_{51.5}$  strain glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99: 051905.
- [21] ZHANG J, WANG Y, DING X, et al. Stress-induced strain glass to martensite (R) transition in a  $Ti_{50}Ni_{44.5}Fe_{5.5}$  alloy[J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 174204.
- [22] ZHANG J, WANG Y, DING X, et al. Spontaneous strain glass to martensite transition in a  $Ti_{50}Ni_{44.5}Fe_{5.5}$  strain glass[J]. *Physical Review B*, 2011, 84: 214201.
- [23] XU Z Z, JI Y C, LIU C, et al. A polymer-like ultrahigh-strength metal alloy[J]. *Nature*, 2024, 633: 575-581.
- [24] REN S, XUE D Z, JI Y C, et al. Low-field-triggered large magnetostriction in iron-palladium strain glass alloys[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119: 125701.
- [25] QIN F Y, XIAO W L, LU F S, et al. Resolution of a discrepancy of magnetic mechanism for Elinvar anomaly in Fe-Ni based alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 35: 396-401.
- [26] QIN F Y, LU F S, CHEN Y L, et al. Deformation induced Elinvar behavior in Fe-Ni Invar alloy[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63: 1040-1042.
- [27] WANG K, LV C, ZHANG K C, et al. Elastic modulus anomaly in a Fe-Mn-Cr-C cryogenic steel[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 221: 114946.
- [28] WANG Y, GAO J H, WU H J, et al. Strain glass transition in a multifunctional  $\beta$ -type Ti alloy[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 3995.
- [29] ZHOU Y MI, 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: 151906.
- [30] SUN X M, CONG D Y, REN Y, et al. Magnetic-field-induced strain-glass-to-martensite transition in a Fe-Mn-Ga alloy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 183: 11-23.
- [31] HAO C X, WANG Y, WU X K, et al. High performance damping behavior of Ni-Fe-Ga alloys within the martensite/strain-glass phase boundary[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 162954.
- [32] WANG Y, HUANG C H, GAO J H, et al. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101: 101913.
- [33] 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: 1003-1008.
- [34] LIU J P, WANG Y D, HAO Y L, et al. New intrinsic mechanism on gum-like superelasticity of multifunc-

- tional alloys[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2156.
- [35] 王宇, 任帅, 杨森, 等. 铁磁应变玻璃及其物理特性[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2021, 51: 067509.
- [36] NII Y, ARIMA T H, KIM H Y, et al. Effect of randomness on ferroelastic transitions: disorder-induced hysteresis loop rounding in Ti-Nb-O martensitic alloy[J]. *Physical Review B*, 2010, 82: 214104.
- [37] REN X. Strain glass and ferroic glass-unusual properties from glassy nano-domains[J]. *Physica Status Solidi B*, 2014, 251: 1982-1992.
- [38] LIU C, JI Y, REN X B. Strain glass and novel properties[J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2019, 5: 299-312.
- [39] LIANG Q L, WANG D, ZHANG J, et al. Novel B19' strain glass with large recoverable strain[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1: 033608.
- [40] 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.
- [41] JI Y C, DING X D, LOOKMAN T, et al. Heterogeneities and strain glass behavior: role of nanoscale precipitates in low-temperature-aged  $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$  alloys[J]. *Physical Review B*, 2013, 87: 104110.
- [42] LV C, WANG K, WANG B, et al. Coexistence of strain glass transition and martensitic transformation in highly nickel-rich ferroelastic alloy with large elastocaloric effect[J]. *Acta Materialia*, 2024, 264: 119598.
- [43] 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, 9: 678-687.

---

收稿日期: 2024-09-30; 录用日期: 2024-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(51971009)

通讯作者: 赵新青(1962—), 男, 博士, 教授, 研究方向为合金相变及力学行为研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路 37 号北京航空航天大学(100191), E-mail: [xinqing@buaa.edu.cn](mailto:xinqing@buaa.edu.cn)

(本文责编: 王俊丽)