

特约专栏

## 应变玻璃转变的相场模拟

王 栋, 任晓兵, 王云志

(西安交通大学 前沿科学技术研究院, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 应变玻璃转变是在形状记忆合金中发现的一种玻璃化转变过程, 这种玻璃化转变过程有着不同于正常马氏体转变的一些特性。通过引入缺陷进而改变形状记忆合金的平均马氏体相的热稳定性和缺陷产生的局部畸变场这两种缺陷的效应, 作者课题组建立了新的朗道势能—缺陷模型。通过相场动力学的模拟, 成功地预测了实验发现的应变玻璃转变现象及相关的奇异性质。另外, 通过相场模拟结果建立了与实验一致的、完整的模拟相变相图, 成功地描述了形状记忆合金中除了正常奥氏体态和马氏体态之外的奇异应变态, 理论模拟为理解这些应变态及其之间的相关性提供了基础。通过耦合应变玻璃模型和外加力场, 模拟了应变玻璃转变的奇异力学特性; 其中包括窄的应力应变迟滞回线, 应变玻璃成分的应力—温度相变相图, 以及在不同的加载情况下, 体系在升降温过程中的热滞后性能。本研究为进一步通过模拟来指导和设计新型可应用的应变玻璃态材料打下了基础。

**关键词:** 马氏体相变; 应变玻璃转变; 相场动力学; 相变相图; 点缺陷

**中图分类号:** TG139.6    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2016)06-0409-07

## Phase Field Simulation of Strain Glass Transition

WANG Dong, REN Xiaobing, WANG Yunzhi

(Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Strain glass transition was recently discovered in shape memory alloys and showed typical glass transition characteristic and abnormal properties from that of normal martensitic transition. Special applications were found based on the abnormal “strain glass” state, such as shape memory, superelasticity and good internal friction. The discovery of strain glass transition not only enriches the field of glass materials or disorder materials, but also opens new application potential and promotes the finding and study of abnormal strain states in shape memory alloys. In this paper, the effect of defects on the thermal stability of martensite and the local distortion in the shape memory alloy were introduced. Through the phase field dynamics simulation, the experimental results reported strain glass transition phenomenon and the related properties were successfully predicted. Phase field simulations establish the full transformation phase diagram which is consistent with the experimental results. The phase field simulations provide a basis for understanding the origin of strain glass. Through the coupling of strain glass model and external field, this paper simulated the abnormal mechanical properties of strain glass transition, including narrow stress strain hysteresis loops, thermal hysteresis and temperature-stress phase diagram in strain glass composition. This work suggested a way to guide the design and development of new shape memory alloys through the application of strain glass transition.

**Key words:** martensitic transformation; strain glass transition; phase field; phase transition phase diagram; point defects

### 1 前 言

众所周知, 玻璃态是材料中普遍存在的一种特殊状

态, 它可以描述为材料损失了晶体的长程有序结构, 但是仍然以稳定的固体形式存在, 并且表现出类似液体的短程有序结构。通常来说, 玻璃态一般是由于物质在从液态冷却的时候由于冷却速度太快或者结晶速度太慢等动力学原因, 或者由于分子自身不存在重复单元而无法形成晶体, 被冻结在液态的分子排布状态的一种形态, 例如结构玻璃和金属玻璃。一般来说, 如果在一个体系中存在缺陷或者别的阻碍(如温度太快, 弛豫时间太长

收稿日期: 2016-05-15

基金项目: 科技部“973”计划项目(2012CB619402)

第一作者: 王 栋, 男, 1983 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: wang\_dong1223@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.06.02

等)时,体系将倾向于保持高温无序态而发生玻璃化转变。在热力学上,玻璃态是不同于液态和固态晶体的第三种态,其继承了高温无序结构的一种冻结状态<sup>[1-2]</sup>。

在不同的体系中,根据描述体系结构的序参量的不同,存在多种不同的类似的玻璃态以及与之对应的长程有序态。最近,一个新的铁弹玻璃态在钛镍形状记忆合金(NiTi 体系)中被发现。由于它是一种局部晶格应变被冻结的无序状态,所以这种新的玻璃态被称为应变玻璃<sup>[3]</sup>。应变玻璃转变是在马氏体体系中发现的一种新的玻璃化转变过程,不同于马氏体转变(典型的一级相变特性),应变玻璃没有展现明显宏观结构变化,而是表现出如动态冻结(频率相关)<sup>[3]</sup>和各态遍历损失<sup>[4]</sup>等重要的玻璃转变特征,这表明应变玻璃转变实际上经历了一个冻结过程。这些奇异特征与铁磁体系中的自旋玻璃<sup>[5]</sup>以及铁电体系中的弛豫铁电体<sup>[6-7]</sup>展现了惊人的相似性。更有趣的是,在钛镍体系中发现的应变玻璃不仅仅是一种新的奇异现象,而且展示了重要的实际应用潜力。例如,钛镍合金中的铁弹玻璃态转变(应变玻璃转变)也可以展现窄滞后超弹性行为<sup>[8]</sup>,不变模量行为<sup>[9]</sup>等。

在实验中,铁弹体系包括不同应变态(母相,马氏体相,预马氏体应变态,以及应变玻璃态)之间关系的相变相图已经被建立了,但是这些奇异应变态(预马氏体应变态和应变玻璃态)的出现,以及他们之间的相应关系的物理起源,仍然不是很清楚。通过计算机模拟-相场动力学方法来计算相变过程中的微观结构演化是一个重要的手段。相场法的提出首先是源自 Cahn, Hilliard 和 Allen 等人的工作<sup>[10-12]</sup>。其一般用于两个目的的工作:一个是模拟弥散性界面起至关重要作用的体系,例如调幅分解和相边界运动过程中的溶质捕获,另一个是作为界面追踪技术来模拟一般多相体系。根据序参量的不同,通常存在两种相场模型。第一种是被称为 Cahn-Hilliard 模型,通过一个保守场变量来描述相场,例如浓度场。这些模型首先被应用到去理解调幅分解过程,并正在更广泛的现象中得到应用,例如相分离过程<sup>[13]</sup>;另一种是所谓的 Allen-Cahn 模型,相场变量并不能唯一的通过浓度、温度以及压力等来确定的,因此通过引入一个额外的场变量来决定局部相场,这个场变量有时候也被称为序参量。这种相场模型被广泛的用来研究金属凝固过程和固态相变过程。在本文中,作者课题组的工作将集中于马氏体相变这一固态相变的研究,因此将主要应用通过序参量来描述相变过程的 Allen-Cahn 模型。Allen-Cahn 模型采用一个或多个序参量场变量来描述所谓的相结构,这个序参量通常用  $\eta$  来表

示。体系的总自由能  $F$  是局部自由能密度  $f_{de}$  对体系整个体积的积分,这个局部自由能密度是关于序参量  $\eta$  的和其梯度项的函数。

本文通过相场动力学模拟深入理解应变玻璃转变的物理起源和不同应变态之间的关系。通过引入缺陷的两个作用:①改变了全局的马氏体热稳定性(改变整体相变温度),②创造了各向异性局部晶格畸变,并且同应变序参量相互作用。基于上述模型的相场动力学模拟建立了一个通用的相变相图,这个相变相图与实验结果相一致并且深入的描述了不同应变态及其之间的关系。另外,这个模型的建立使得我们可以预测可能出现的应变玻璃转变体系(不同的体系,不同的缺陷种类)。同时,本文对外加应力场作用下的应变玻璃转变的奇异性进行了相关相场动力学模拟。应变玻璃态的应力应变滞后回线展示了小的滞后性能,这种特性是由于随机分布的局部畸变场的存在。

## 2 模 型

为了简化,作者课题组考虑一个单晶系统经历一个“Improper”的从立方相到四方相的二维马氏体转变过程<sup>[14]</sup>。其中不包含缺陷作用的朗道自由能函数(2-4-6形式的势能)由方程(1)所描述,引入缺陷所造成的两个效应 GTTE 和 LFE<sup>[15-16]</sup>分别由方程(2)和(3)来描述,

$$f_{ch}(\eta_1, \eta_2) = \frac{1}{2}A_1(\eta(r)_1^2 + \eta(r)_2^2) - \frac{1}{4}A_2(\eta(r)_1^4 + \eta(r)_2^4) + \frac{1}{4}A_3(\eta(r)_1^2 + \eta(r)_2^2)^2 + \frac{1}{6}A_4(\eta(r)_1^2 + \eta(r)_2^2)^3 \quad (1)$$

其中,  $A_1, A_2, A_3$  和  $A_4$  是材料常数,并且依赖于系统所处的温度和系统的组分变化。

一般来说,体系的组分变化(缺陷浓度)将会影响到所有 4 个材料常数,然而,常数  $A_1$  在体系自由能变化中发挥着特别重要的作用,它强烈的影响着系统的相变温度。在本文中,我们简化模型并且假设仅常数  $A_1$  依赖组分变化(或缺陷浓度)和温度变化。它的组分依赖性及温度依赖性可以表述为:

$$A_1 = A_1^0 \cdot (T - T^0(c)), T^0(c) = T^{00} + b \cdot c \quad (2)$$

其中,  $b$  描述了 GTTE 效应的影响强度,  $c$  是一个无量纲的描述体系缺陷平均浓度的参数,在模拟过程中,  $c$  通过测量缺陷所占的体系的面积分数来描述。 $T$  是体系所处的温度,  $T^{00}$  是无缺陷状态下体系的临界相变温度,  $T^0(c)$  缺陷浓度为  $c$  时,体系的临界相变温度。

$$f_L(r) = \sum_{i,j=1,2; m=1,3,5} \eta_i^{local}(r) \cdot (\eta(r)_j)^m \quad (3)$$

方程(3)描述了局部场效应 LFE 对自由能的影响,其中,  $\eta_i^{local}(r)$  ( $i=1, 2$ ) 描述了静态点缺陷所诱发的局部

场以及其分布。图1描述了可能的LFE效应的物理源头(也就是点缺陷引起的晶格畸变),同时图1b和1c描述了相对应的点缺陷影响的朗道自由能变化即方程(2)和方程(3)。作为对比,图1d描述了正常的无缺陷掺杂体系的朗道自由能曲线及其随温度的变化。很容易发现,图1b和1c所描述的缺陷诱发的LFE破坏了朗道自由能曲线的对称性。需要注意的是,LFE所造成局部自由能不对称性的破坏,在所有的温度下都存在。下面的模拟将证明这种作用在两种奇异应变态(预马氏体应变态和应变玻璃态)的出现起到了至关重要的作用。另外,图2描述了一个膨胀应变值是 $\varepsilon_{defect} = \varepsilon_d \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 的点缺陷所产生的应力分布。计算的两个方向的应力分量 $\sigma_{11}$ 和 $\sigma_{22}$ 确认了图2所产生的晶格畸变。

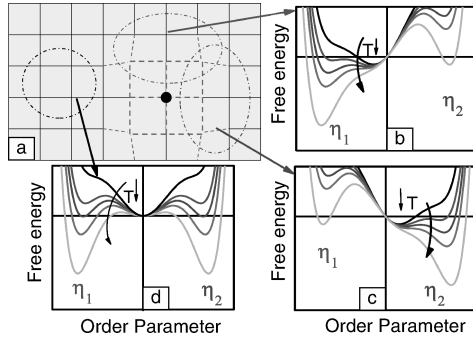


图1 缺陷周围的朗道自由能曲线(局部场作用)示意图:(a)晶格中掺杂点缺陷造成不同位置的局部晶格畸变,(b)~(d)描述了3个典型位置的局部场效应造成的朗道自由能曲线,其中的箭头描述了朗道自由能随温度降低产生的变化

Fig. 1 Landu potential around one point defect (black dot): (a) lattice distortion around point defect, (b)~(d) describe the three typical positions caused by local distortion, the arrows show the changes of Landu penitential with temperature decrease

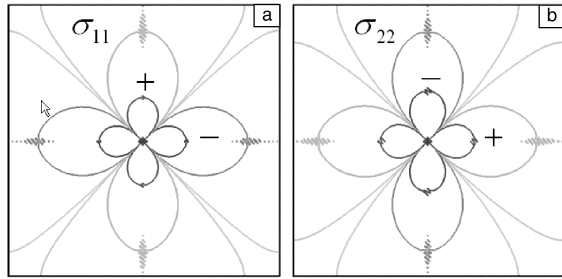


图2 缺陷造成的应力分布情况:(a)  $\sigma_{11}$  应力分布,(b)  $\sigma_{22}$  应力分布,“+”表示拉应力,“-”表示压应力

Fig. 2 Stress distribution caused by point defect: (a)  $\sigma_{11}$  and (b)  $\sigma_{22}$ , “+” represents tensile stress, “-” represents compressive stress

计算机模拟所需要的无量纲的朗道多项式的系数可

以通过对典型的马氏体转变化学驱动力 $\Delta f = 1.85 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ <sup>[17]</sup>进行归一化处理得到。具体的参数为: $A_1^0 = 0.05 \cdot (T - T^0)$ ,  $A_2 = 30$ ,  $A_3 = 19$ ,  $A_4 = 10$ 。在上述公式中, $\eta(r)_i$  ( $i = 1, 2$ ) 是描述马氏体相相场变量的长程序产量(LRO),在位置 $r$ 无应力的相应变 $\varepsilon_{ij}^0(r)$ 是一个和长程序参量( $\eta(r)_1$ 以及 $\eta(r)_2$ )<sup>[14]</sup>相关的函数,如式(4):

$$\varepsilon_{ij}^0(r) = \varepsilon_{ij}^{00}(1)\eta(r)_1^2 + \varepsilon_{ij}^{00}(2)\eta(r)_2^2 \quad (4)$$

其中, $\varepsilon_{ij}^{00}(1) = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ ,  $\varepsilon_{ij}^{00}(2) = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 是应变张量, $\varepsilon_0$ 是相应变矩阵。立方相到四方相的二维模拟的驱动力将产生两个四相向变体,意味着无应力的自由能最小化将产生两组长程序参量( $\eta_1, \eta_2$ ) = ( $\eta_0, 0$ )和( $\eta_1, \eta_2$ ) = ( $0, \eta_0$ ),其中 $\eta_0$ 长程序参量的平衡值。

除了前面所描述的朗道局部均匀化自由能,整个体系的自由能 $F$ 还包括非局部的梯度项和共格弹性应变能 $E_{el}$ ,见式(5):

$$F = \int d^2r \left[ \frac{1}{2} \beta (\nabla \eta_1)^2 + \frac{1}{2} \beta (\nabla \eta_2)^2 + f_{ch}(\eta_1, \eta_2) + f_L(r) \right] + E_{el} \quad (5)$$

其中弹性应变能 $E_{el}$ ,见式(6):

$$E_{el} = \frac{1}{2} c_{ijkl} \sum_{p=1}^2 \sum_{q=1}^2 \varepsilon_{ij}^{00}(p) \varepsilon_{ij}^{00}(q) \int \eta_p^2(r) \eta_q^2(r) d^3r - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^2 \sum_{q=1}^2 \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} B_{pq}(\vec{k}) \{ \eta_p^2(r) \}_k \{ \eta_q^2(r) \}_k^* \quad (6)$$

其中, $c_{ijkl}$ 是体系的弹性模量, $\vec{k}$ 倒空间的波矢

$$\{ \eta_p^2(r) \}_k = \int \eta_p^2(r) \exp(-i\vec{k}r) d^3r \quad (7)$$

方程(7)描述了序参量的傅里叶变换,方程(6)中计算弹性应变能的核心是 $B_{pq}$ 的计算,见式(8):

$$B_{pq}(\vec{k}) = B_{pq}(\vec{e}) = e_i \sigma_{i,j}^0(p) \Omega(e)_{j,k} \sigma_{i,j}^0(q) e_l \quad (8)$$

其中 $\vec{e} = \frac{\vec{k}}{k}$ ,并且 $\sigma_{i,j}^0(p) = C_{ijkl} \varepsilon_{k,l}^{00}(p)$ , $\Omega(e)_{i,j}$ 是格林函数张量,并且 $\Omega(e)_{j,k}^{-1} = C_{iklj} e_k e_l$ , $B_{pq}$ 是依赖于体系的弹性模量以及由应变张量 $\varepsilon_{ij}^{00}(1)$ 和 $\varepsilon_{ij}^{00}(2)$ 决定的晶体内部晶格排列的一个代数函数。方程(6)描述了弹性应变能计算部分。

模拟中,假设实际奥氏体和马氏体之间是共格界面能,这个共格界面能 $\gamma = 0.05 \text{ J/m}^2$ ,通过界面能归一化处理,可以得到模拟体系的尺度 $l_0 = 0.94 \text{ nm}$ 。相对应的无尺度梯度能系数 $\beta = 4.5$ 。对于弹性各向同性系统的弹性模量,通过选取剪切模量 $G = 40 \text{ GPa}$ 以及泊松比 $\nu = 0.3$ 。在模拟中,假设体系不同相之间的弹性模量是相同的(即均匀模量假设)。更加详细的模拟方法可以



参考文献<sup>[14, 18-21]</sup>。

通过求解时间依赖的 Ginsburg-Landau 序参量方程 (9), 可以描述马氏体相变和应变玻璃转变的微观组织演化过程:

$$\frac{d\eta_p(r, t)}{dt} = -M \frac{\delta F}{\delta \eta_p(r, t)} + \xi_p(r, t), p = 1, 2 \quad (9)$$

其中  $M$  (在作者课题组的实验模拟中,  $M=1$ ) 是动力学系数, 它影响形核和长大所需的时间,  $\xi(r, t)$  是郎之万随机噪音项。在模拟中, 考虑体系的尺寸大小是  $256 l_0 \times 256 l_0$  (也就是  $240 \text{ nm} \times 240 \text{ nm}$ ), 同时考虑周期性边界条件。

因此在浓度  $c$  和温度  $T$  下的相场动力学方程可以描述为:

$$\frac{d\eta_p(r, t)}{dt} = -M \left\{ \begin{aligned} &(\eta_p - \eta_p^{local}) \cdot (A_1(T, c) - A_2\eta_p^2 + A_3(\eta_1^2 + \eta_2^2) + A_4(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2) - \beta \Delta \eta_p \\ &(r, t) + 2\eta_p(r, t)c_{ijkl} \\ &\varepsilon_{ij}^{00}(p) \sum_{q=1}^2 \varepsilon_{ij}^{00}(q) \eta_q^2(r, t) \\ &- 2\eta_p(r, t) \sum_{q=1}^2 \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \\ &B_{pq}(\frac{\vec{k}}{k}) \{ \eta_p^2(r) \}_k \exp(ikr) \end{aligned} \right\} + \xi_p(r, t) \quad (10)$$

$$\eta_p(r, t + \Delta t) = \eta_p(r, t) + \frac{d\eta_p(r, t)}{dt} \Delta t \quad (11)$$

通过欧拉算法 (11), 可以求解动力学方程 (10)。为了加速开始的动力学过程, 由产生随机数的方法给体系施加的郎之万噪音项  $\xi_p(r, t)$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 应变玻璃奇异性性质和奇异应变态的相场模拟

根据上述模型和相场动力学方法, 作者课题组进行了不同缺陷掺杂下马氏体相变过程的模拟研究。图 3 显示了不同缺陷条件下一个简单的马氏体形核与长大过程。图中的缺陷有膨胀应变矩阵, 其产生的应力分布如图 2 所示。为了使缺陷效果更加明显, 我们在图 3 中假设了“巨大”的点缺陷。缺陷的存在极大地改变了体系原本的均匀性, 并将产生不同的马氏体组态结构。马氏体变体在缺陷周围有明显不同的形成倾向。图 3a 显示了一个缺陷在体系中部时, 马氏体相变的微观结构演化过程。图 3b 描述了体系包含两个缺陷时的马氏体演化过程。因此, 缺陷的加入将极大地影响马氏体微观结构组态。下面的计算结果将系统的展示不同缺陷浓度掺杂情况下, 马氏体的相变过程及微观组织演化。

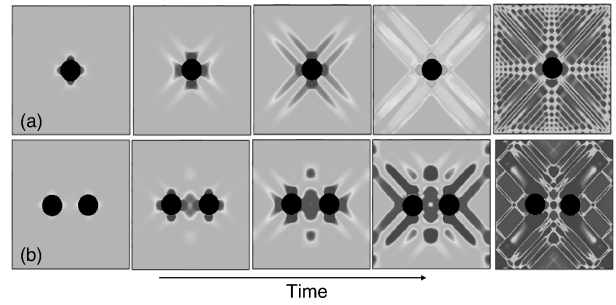


图 3 铁弹体系中膨胀缺陷所诱发的马氏体形核与长大过程: (a) 一个缺陷, (b) 两个缺陷。中心的黑色圆圈斑点代表缺陷位置, 其他不同颜色描述两种马氏体变体,  $x$  坐标轴代表时间

Fig. 3 Schematic simulation of martensitic transition for one point defect (a) and two point defects (b). Black circle dots describe the point defect positions, light grey color describes the austenite, grey and dark grey describe two martensitic variants, respectively

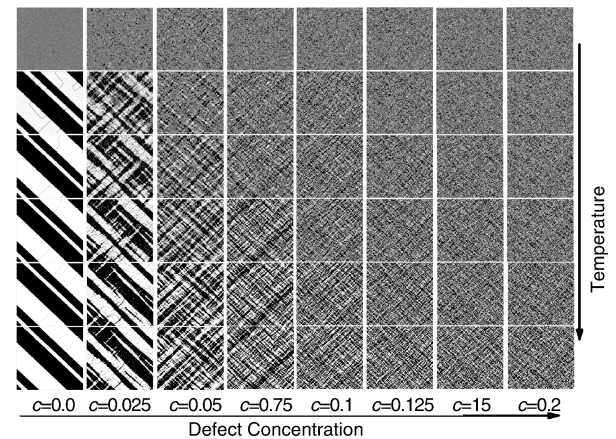


图 4 不同缺陷浓度下随温度变化的马氏体微观结构, 缺陷浓度从左向右逐渐增加, 图中的黑色和白色分别描述了两种不同的马氏体变体<sup>[19]</sup>

Fig. 4 Microstructure evolution upon cooling for different defect concentration, black area and white area describe different martensitic variants respectively<sup>[19]</sup>

图 4 描述了不同缺陷浓度 ( $c=0 \sim 0.2$ ) 的体系从高温奥氏体态冷却所得到的微观组织演化结果。在  $c=0.0$  的情况下, 体系在狭窄的温度范围内转变成具有典型孪晶结构的马氏体微观结构。这个成分是一个典型的马氏体转变过程, 并展示了一级相变特性和孪晶结构。在低缺陷浓度下 ( $c=0.025 \sim 0.05$ ), 体系首先发展为随机分布的纳米级马氏体微畴 (预马氏体花呢组织), 然后随着进一步的冷却转变为长程的应变态 (孪晶马氏体结构)。缺陷的加入不仅仅抑制了正常的马氏体一级相变过程, 而且使相变过程更加弥散化。由于缺陷浓度仍然不是足够高, 体系最终将转变成长程马氏体结构, 但是

所形成的马氏体畴的大小明显比无缺陷成分有所减小。当缺陷浓度进一步增加 ( $c = 0.075 \sim 0.2$ ), 随机分布的纳米级马氏体微畴 (预马氏体花呢组织) 不再随温度降低转变为长程孪晶马氏体态。这一实验结果与实验观察相一致<sup>[3]</sup>, 实验观察指出在超出一个临界缺陷浓度时, 体系正常马氏体转变被应变玻璃转变所取代, 形成

的马氏体畴的大小也随着浓度的增加而减小。

根据模拟所确定的相变温度, 作者课题组建立了一个包括正常马氏体、预马氏体应变态以及应变玻璃态在内的完整的相变相图, 如图 5b 所示, 这个计算所得到的相变相图和实验测得的  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$  体系<sup>[13-14]</sup> 的相变相图相一致 (图 5b 或者图 5a)。

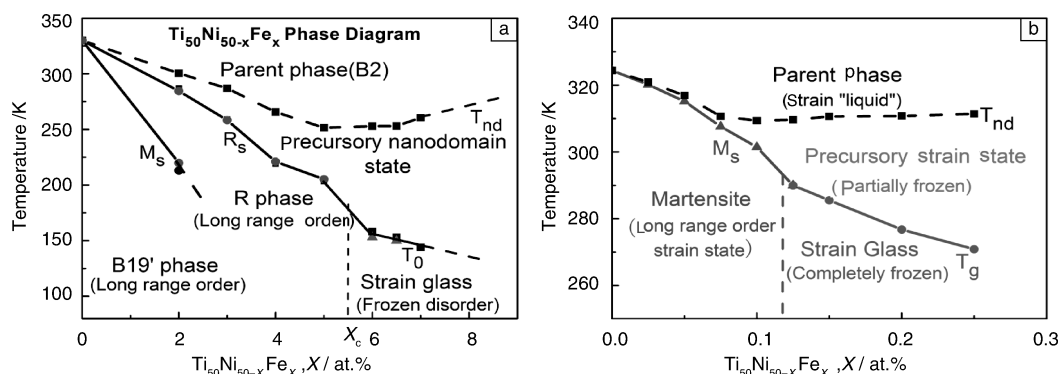


图 5  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$  实验相图 (a) 和通过计算得到的应变玻璃相图 (b)<sup>[19]</sup>

Fig. 5 Phase diagram of  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$  via experimental results (a) and phase diagram of  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$  via simulations (b)<sup>[19]</sup>

根据模拟所得到相变相图以及前面所提到的缺陷—自由能模型, 应变玻璃转变过程可以很清楚的被理解。在比较高的温度下 ( $T > T_{nd}$ ), 体系中存在动态的纳米级微畴。随着温度降低到  $T < T_{nd}$ , 一些动态纳米级微畴开始冻结, 同时体系开始损失各态遍历特性。当温度继续降低到  $T < T_g$ , 体系中的纳米级微畴完全长大并被冻结, 同时体系各态遍历特性被完全破坏, 并最终转变成应变玻璃态。  $T_{nd}$  和  $T_g$  在应变玻璃转变成成分相反的浓度依赖性是由于局部场效应 LFE 和全局热稳定性 GTTE 之间的竞争导致。在作者团队的模拟中, GTTE 降低了马氏体的稳定性 (考虑 Ti-Ni-Fe 合金<sup>[22]</sup>) 并最终降低马氏体相变温度  $M_s$ , 玻璃化转变温度  $T_g$  以及  $T_{nd}$ , 然而, LFE 有利于局部有序应变的形成或冻结, 抑制了长程有序马氏体的形成。这两个效应之间的相互作用最终导致  $T_{nd}$  奇异的浓度依赖性, 这个浓度依赖性展示了与  $T_g$  浓度依赖性相反的趋势。

### 3.2 应变玻璃转变成成分的应力应变模拟

应力诱发的超弹性和形状记忆效应是实际应用中的重要性。应变玻璃转变显示了不同于正常马氏体相变<sup>[23]</sup> 的温度诱发的相变行为。这里, 作者课题组的模型除了可产生温度诱发的奇异的应变玻璃转变外, 还可以用来研究实验观察到的应力下的应变玻璃态的奇异力学性能<sup>[23-25]</sup>, 同时, 这也将能够提供一个判断模型有效性或者正确性的重要判据。图 6 分别描述了正常马氏体相变和应变玻璃转变的在不同温度下应力应变曲线关系, 应变玻璃转变成成分展现了奇异的超弹性和窄的迟滞

回线。图 6a 描述了正常马氏体相变成分下不同温度的力学性能, 马氏体相变温度以上存在超弹性性质; 随着温度的降低, 应力诱发了去孪晶化的“塑性变形”, 因此体系展现了超大的迟滞回线。然而, 图 6b 的应变玻璃成分显示了不同温度下的窄的应力应变迟滞回线, 这和最近在铁弹体系中发现的应变玻璃转变中的应力应变曲线<sup>[23-25]</sup> 以及铁电体系中的弛豫铁电体相一致<sup>[6, 26]</sup>。点缺陷产生的局部场作用以及随机分布的纳米微畴结构在这些奇异现象中扮演着重要的作用。静态局部场的存在使得系统在卸载后更倾向于恢复到随机分布的纳米微畴结构, 因此在应变玻璃成分时, 体系在应力诱发马氏体相变或者去孪晶化后产生的“塑性变形”在局部场的作用下倾向于恢复到初始结构造成了所谓的窄滞后应力应变迟滞回线。

由于应力在铁弹体系的马氏体相变中的重要性, 其在基础研究和工程应用方面起着不可或缺的作用。铁弹体系中的应力-温度相变相图是描述其可能的应变态及力学性质的关键基础。这里通过计算机模拟, 作者课题组建立了铁弹体系中两种不同成分 (正常马氏体成分和应变玻璃转变成成分) 的应力-温度相变相图, 如图 7 所示。图 7a 所展示的正常马氏体成分相关的应力-温度相变相图, 相变温度和施加应力呈线性依赖性 (遵守 Clausius-Clapyeron 关系), 这个关系和实验结果相一致<sup>[23-24]</sup>。图 7b 建立了应变玻璃转变成成分 ( $c = 0.2$ ) 的应力-温度相变相图。相图展现了体系中所有应变态及其之间的关系, 即 P 相 (母相和预

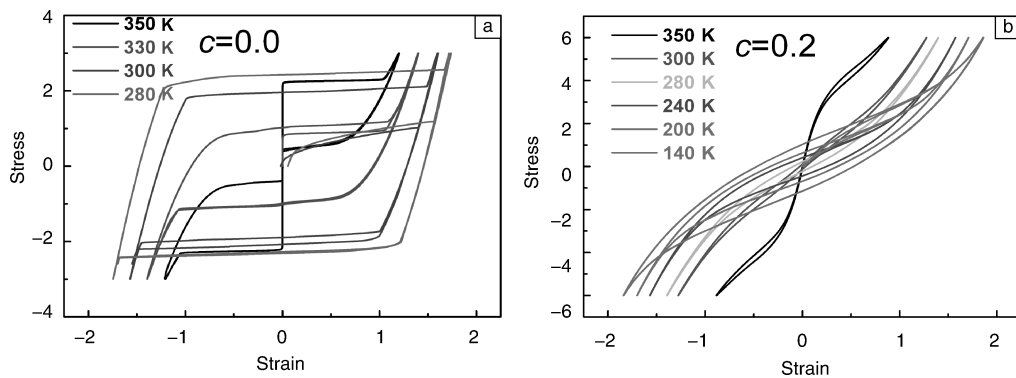


图 6 不同温度下的应力应变曲线: (a) 正常马氏体相变成分, (b) 应变玻璃转变成分

Fig. 6 Stress-strain curves for normal Martensitic transition composition (a) and strain glass transition composition (b)

马氏体应变态), M 相 (长程有序的马氏体应变态), 和 STG (冻结的短程有序的应变玻璃态)<sup>[23-24]</sup>。相图清楚地显示出, 应变玻璃转变温度  $T_g$  在低应力状况下不随应力的变化而变化, 应变玻璃体系在这个应力范围内仍将被冻结。然而, 当应力值增加超过一个临界值时, 不同应力条件下的相变温度 (应变玻璃到长程马氏体态的温度) 随着应力值的增加线性变化, 这个特征同正常马氏体相变的应力-温度关系 (作者课题

组模拟的相图: 图 7a) 相一致<sup>[23-24]</sup>。另外, 更大的应力值也可以将冻结后的应变玻璃态 (应变玻璃转变温度  $T_g$  以下) 转变为长程马氏体态。这个事实上描述了应力诱发的应变玻璃到长程马氏体态 (或者应变玻璃纳米微畴长大的过程), 它的临界应力随着温度的降低线性增加。作者团队通过模拟所建立的应力-温度相图同铁弹体系的实验测量<sup>[23]</sup>和铁电体系的实验结果<sup>[24]</sup>相一致。

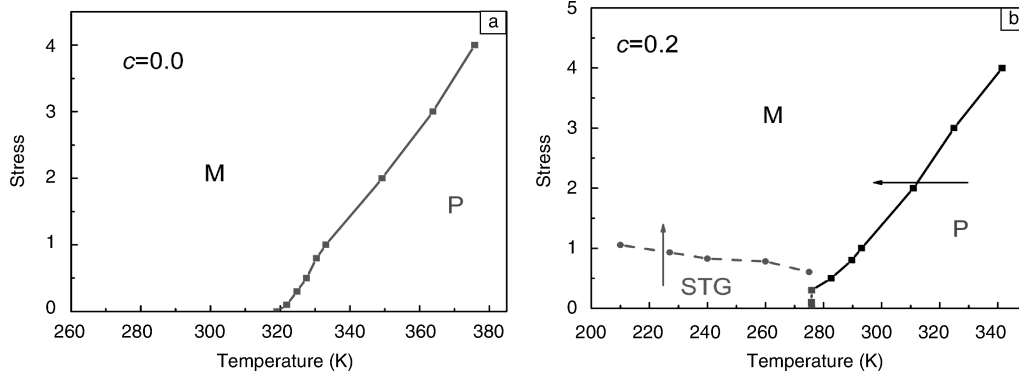


图 7 模拟所得的应力-温度相变相图: (a) 正常马氏体成分 ( $c=0.0$ ), P 和 M 分别描述了母相和马氏体相; (b) 应变玻璃成分 ( $c=0.2$ ), P, M 和 STG 分别描述了母相 (或者未冻结的应变玻璃态), 马氏体相和应变玻璃态

Fig. 7 Calculated stress-temperature phase diagram for normal martensitic transition composition (a) and strain glass transition composition (b)

## 4 结 论

立足于实验发现的应变玻璃转变的结果和相图, 作者课题组提出了一个相场动力学模型, 这个模型假设随机点缺陷产生各向异性的局部应力场, 并破坏了体系的局部对称性, 另外还假设了缺陷改变体系整体热稳定性 (降低马氏体的热力学稳定性) 的平均效应。基于上述模型的计算机模拟成功地模拟了应变玻璃转变过程, 并重现了实验观察到的应变玻璃转变的一些奇异特性。最后通过计算得到的完整的相变相图同实验观察的相图相

一致, 这个相图揭示了铁弹体系所有可能的应变态, 包括母相 (顺弹态), 马氏体相 (铁弹态) 预马氏体应变态和最新发现的应变玻璃态及其之间的关系, 以及点缺陷在其中所起的作用。模型的建立为应变玻璃转变可能的应用前景提供了基础。基于上述的应变玻璃转变相场动力学模型, 作者课题组通过引入外加应力场, 成功地重现并研究了应变玻璃转变的力学特性。其中包括“窄”的应力应变迟滞回线, 应变玻璃成分的应力-温度相变相图。模拟的结果与实验吻合的很好, 这不仅仅揭示了这些特异性能的物理本质, 并且进一步确认了本



课题组前面所建立的模型的有效性和正确性,为进一步通过模拟来指导和设计新型可应用的应变玻璃态材料打下了基础。

## 参考文献 References

- 课题组前面所建立的模型的有效性和正确性,为进一步通过模拟来指导和设计新型可应用的应变玻璃态材料打下了基础。
- ### 参考文献 References
- [1] Brauman J I. *Science* [J], 1995, 267: 1 887.
- [2] Stillinger F H. *Science* [J], 1995, 267: 1 935.
- [3] Shampa Sarkar, Xiaobing Ren, Otsuka K. *Physical Review Letters* [J], 2005, 95: 205 702
- [4] Wang Y, Ren X, Otsuka K, *et al. Physical Review B* [J], 2007, 76: 132 201
- [5] Mydosh J A. *Spin glass: A Experimental Introduction* [M]. London and Washington, DC: Taylor & Francis, 1993.
- [6] Cross L E. *Ferroelectrics* [J], 1987, 76: 241
- [7] Cross L E. *Springer Series in Materials Science* [J], 2008, 114: 131
- [8] Wang D, Hou S, Wang Y, *et al. Acta Materialia* [J], 2014, 66: 349
- [9] Zhang L, Wang D, Ren X, *et al. Scientific Reports* [J], 2015, 5: 11 477.
- [10] Cahn J W, Hilliard J E. *The Journal of Chemical Physics* [J], 1958, 28: 258.
- [11] Cahn J W. *Acta Metallurgica* [J], 1961, 9: 795.
- [12] Allen S M, Cahn J W. *Acta Metallurgica* [J], 1979, 27.
- [13] Dussault D. *Dissertation for Master* [D]. Massachusetts Institute of Technology, 2002.
- [14] Semenovskaya S, Khachaturyan A G. *Acta Materialia* [J], 1997, 45: 4 367
- [15] Zhang Z, Wang Y, Wang D, *et al. Physical Review B* [J], 2010, 81: 224 102.
- [16] Levanyuk A P, Sigov A. *Defects and Structural Phase Transitions* [M]. New York: Gordon and Breach Science, 1988.
- [17] Khalil-Allafi J, Schmahl W W, Reinecke T. *Smart Materials and Structures* [J], 2005, 14: s192.
- [18] Wang Y, Khachaturyan A G. *Acta Materialia* [J], 1997, 45: 759
- [19] Wang Y, Li J. *Acta Materialia* [J], 2010, 58: 1 212
- [20] Khachaturyan A G, Shatalov G A. *Soviet Physics-Solid State* [J], 1969, 11: 118
- [21] Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformations in Solids* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- [22] Wang D, Zhang Z, Zhang J, *et al. Acta Materialia* [J], 2010, 58: 6 206
- [23] Wang Y, Ren X, Otsuka K, *et al. Acta Materialia* [J], 2008, 56: 2 885
- [24] Bobnar V, Kutnjak Z, Pirc R, *et al. Physical Review B* [J], 1999, 60: 6 420.
- [25] Nii Y, Arima T-h, Kim H Y, *et al. Physical Review B* [J], 2010, 82.
- [26] Samara G A. *Journal of Physics-Condensed Matter* [J], 2003, 15: R367.

(编辑 盖少飞)

## 新材料新工艺给长征七号穿上“防护服”提升运载能力

据中国航天科技集团公司航天材料及工艺研究所研究人员介绍，该所多项新材料、新工艺让长征七号穿上了舒适的“防护服”，并提升了火箭可靠性和运载能力。

作为在海南发射场“首秀”的新型火箭，长征七号面临海洋盐雾和湿热环境的多重考验。航天材料及工艺研究所通过特种涂层技术，解决了箭体耐水、耐盐雾、多防护界面匹配等关键问题。为了让火箭在飞行中更加“舒适”，该所开展了箭体外部防热结构研究，研制了隔热、烧蚀复合涂层，并首次采用特种新材料“柔性陶瓷纤维毡”，与传统防隔热材料相比，其重量减轻了40%以上，使得火箭运载能力更强。

长征七号首次使用了环境友好型的“绿色”推进剂“液氧—煤油”，超低温推进剂贮箱需进行绝热防护。该所研制了密度极低的全闭孔泡沫塑料绝热材料及与之配套的泡沫塑料自动喷涂系统、大型仿形加工设备、实时测量加工设备等，给超低温贮箱穿上了舒适的“防寒服”，保证新型火箭结构和箭上仪器设备的安全可靠。

新型推进剂需要配备更高效的发动机，新型发动机管路压力更高（增压 40% 以上），同时要求整体重量更轻、可靠性更高。为此，航天材料及工艺研究所创新性地采用复合材料气瓶，成功研制了可靠性高达 0.999999 的新型复合材料气瓶，总减重达 900 公斤左右，大大提升了火箭可靠性和运载能力。与此同时，该所还采用大型“冯·卡门”外形碳纤维复合材料整流罩，此举不但减轻了 20% 的结构重量，还因其良好的“流线型”身材，进一步提升了运载能力。

(来源: 中国科技网, [http://www.wokeji.com/kbijh/zxbd\\_10031/201606/t20160626\\_2648732.shtml](http://www.wokeji.com/kbijh/zxbd_10031/201606/t20160626_2648732.shtml))