

特约专栏

# 应变玻璃及其奇异特性

王 宇, 周玉美, 纪元超, 任晓兵

(西安交通大学 前沿科学技术研究院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 应变玻璃是形状记忆合金材料体系中发现的短程有序晶格应变区域(纳米应变畴)的冻结态。它的宏观物理性质具有典型的玻璃化转变特征, 如动态冻结特性和非各态遍历性; 在微观结构上表现为母相基体中形成了许多随机分布的纳米应变畴, 但平均结构不随温度改变。应变玻璃表现出一些独特的相变行为, 如应变玻璃的等温马氏体相变、应变玻璃的应力诱发马氏体相变等。此外, 该体系还具有许多功能特性, 包括形状记忆效应、超弹性、弹热效应、阻尼效应、力控阻尼效应、Invar 和 Elinvar 效应, 因此这类新型金属智能材料具有很强的应用潜质。应变玻璃合金独特的纳米应变畴对温度和外场的响应导致了以上多种功能特性的产生。

**关键词:** 金属智能材料; 应变玻璃; 形状记忆合金; 马氏体相变

**中图分类号:** TG139.6    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2016)06-0401-08

## Strain Glass and Its Novel Properties

WANG Yu, ZHOU Yumei, JI Yuanchao, REN Xiaobing

(MOE Key Laboratory for Nonequilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Strain glass is a frozen state of short-range-ordered lattice strains (nano-sized strain domains), which is found in shape memory alloy systems. Its physical properties show typical glassy features such as dynamic freezing and non-ergodicity. Microscopically, it is characterized by many randomly distributed nano-sized strain domains embedded in parent matrix. However, its average structure does not change with temperature. The strain glass system exhibits some unique transforming behaviors such as isothermal transition from strain glass to martensite and stress induced transition from strain glass to martensite. Moreover, strain glass exhibits multi-functional properties including shape memory effect, superelasticity, elastocaloric effect, damping effect, stress controlled damping together with Invar and Elinvar effects, which demonstrates such a new kind of metallic intelligent material has big potential in application. The multi-functional properties of strain glass are closely related with its microstructure, and they originate from the response of its nano-sized strain domains to the temperature and external field.

**Key words:** metallic intelligent materials; strain glass; shape memory alloy; martensitic transition

## 1 前 言

形状记忆合金是一类重要的金属智能材料, 它能感知外加物理场(温度、应力、磁场等)的激励并产生相应的驱动, 以实现各种智能特性。马氏体/铁弹相变是形状记忆合金中的常见相变行为, 其本质是自发的非扩

散结构相变<sup>[1]</sup>。在马氏体相变中, 母相晶格发生长程切变并转变为马氏体, 因此, 相对于母相而言马氏体的晶格应变是长程有序的, 可称为晶格应变的长程有序态。由于马氏体的晶体对称性比母相低, 马氏体相变后导致许多不同晶体学取向、多尺度的马氏体孪晶/马氏体畴结构的形成<sup>[1-2]</sup>。马氏体孪晶的尺寸大多处于微米量级, 它们对应力和温度的响应导致了诸如形状记忆效应、超弹性和阻尼效应等功能特性<sup>[1-2]</sup>, 对形状记忆合金的技术应用有重要影响。

研究发现, 形状记忆合金体系中还存在一种新物质状态—应变玻璃。应变玻璃出现在没有自发产生马氏体相变的合金成分。在应变玻璃化转变过程中不存在平均

收稿日期: 2016-01-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51471127); 科技部“973”计划项目(2012CB619401)

第一作者: 王 宇, 男, 1981 年生, 副教授, 博士生导师,  
Email: yuwang@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.06.01

结构的改变,但伴随着许多随机分布的纳米应变畴的形成,而非形成微米级的马氏体孪晶<sup>[3-7]</sup>。具有纳米应变畴的应变玻璃合金展现出许多功能特性,例如形状记忆效应<sup>[8-10]</sup>,超弹性<sup>[11-14]</sup>,弹热效应<sup>[15]</sup>,阻尼效应<sup>[3,10,16]</sup>,力调控阻尼效应<sup>[17]</sup>,Invar效应(零热膨胀或尺寸几乎不随温度变化的现象)<sup>[18]</sup>和Elinvar效应(模量几乎不随温度变化的现象)<sup>[18]</sup>。应变玻璃的奇异特性来源于其特有的纳米应变畴对温度和外场的响应<sup>[8-18]</sup>,这些特性与机制的发现将为实现金属智能材料的多功能化带来新的启示。

## 2 应变玻璃的特征

应变玻璃最早是在富 Ni 的  $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50+x}$  合金成分中发现的<sup>[3]</sup>。众所周知,  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  形状记忆合金会发生自发马氏体相变。用 Ni 原子(点缺陷)取代 Ti 原子后,会在晶格中产生不均匀的局部应力场,阻碍晶格应变的长程有序化和马氏体的形成,并导致马氏体相变温度  $M_s$  急剧下降<sup>[19-20]</sup>。当 Ni 含量超出某一临界值  $x_c$  时,马氏体相变被完全抑制,取而代之的是应变玻璃化转变的出现。在应变玻璃化转变过程中,随机分布的短程有序的晶格应变区域(纳米应变畴)随着降温被逐渐冷冻,形成应

变玻璃态<sup>[3-7]</sup>。应变玻璃态可通过在普通马氏体合金体系中掺入足够的缺陷来获得。目前已经在  $\text{Ti-Ni}$ ,  $\text{Ti-Ni-X}$  ( $X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ),  $\text{Ti-Pd-Cr}$ ,  $\text{Ni-Co-Mn-Ga}$ <sup>[10,16,21-26]</sup> 等掺入点缺陷的不同形状记忆合金体系中证实有应变玻璃的存在。

应变玻璃化转变有两个显著的特征:一是动态冻结特性,即储能模量有频率弥散现象<sup>[3,8]</sup>。如图 1a 所示,  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃的存储模量最小值对应的温度( $T_g(\omega)$ )随着频率( $\omega$ )的增加而增大,且  $T_g(\omega)$  与  $\omega$  的依赖关系符合玻璃化转变所特有的 Vogel-Fulcher 关系式  $\omega = \omega_0 \exp[-E_a/k_B(T_g(\omega) - T_0)]$ , 其中  $T_0$ ,  $E_a$ ,  $\omega_0$  和  $k_B$  分别是应变玻璃化转变的理想冻结温度、激活能、频率因子和玻尔兹曼常数。应变玻璃的另一特性是非各态遍历性,这一特性可通过测量静态应变的历史依赖性来证明<sup>[4]</sup>。如图 1b 所示,  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃在零场冷(ZFC)和场冷(FC)两种不同历史条件下测得的曲线(ZFC 和 FC 曲线),在冻结温度  $T_g$  以下发生很大偏离,这表明该体系在低温下是非各态遍历的冻结态。应变玻璃的动态冻结特性和非各态遍历性的实验特征,同其它玻璃态(如弛豫电铁体和自旋玻璃)的玻璃化特征很相似<sup>[27-30]</sup>,这说明应变玻璃化转变符合广义玻璃化现象的基本特征。

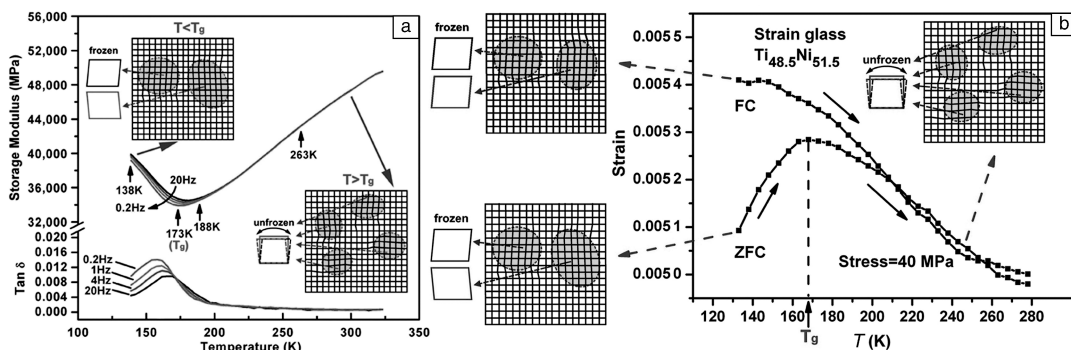


图 1  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃动态力学性能表现出频率弥散(a),证明了动态冻结转变的存在<sup>[8]</sup>;  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃的 ZFC/FC 曲线在  $T_g$  (168 K) 以下存在很大的偏离(b),证明了非各态遍历性的存在<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Dynamic mechanical properties of  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  strain glass show frequency dispersion (a), which prove the existence of dynamic freezing transition<sup>[8]</sup>; ZFC/FC curves of  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  strain glass show large deviation below  $T_g$  (168 K) (b), which demonstrate the existence of non-ergodicity<sup>[4]</sup>

在微结构上,应变玻璃的基本特征表现为许多随机分布的纳米应变畴的形成,如图 2a 中  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  应变玻璃的沿  $[1-11]_{\text{B2}}$  晶带轴暗场像所示<sup>[31]</sup>。该应变玻璃的电子衍射图谱(图 2a 插图)显现出典型的 B2 主衍射斑点,表明该应变玻璃合金的平均结构与 B2 母相结构一致。除此之外,其电子衍射图谱在  $1/3(-101)_{\text{B2}}$  位置周围还出现了微弱的非公度衍射斑。最近的研究进展表明,出现这一现象的原因是  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  应变玻璃纳米应

变畴的结构与  $\text{Ti-Pd-Cr}$  合金 9R 马氏体结构类似,但又不完全相同<sup>[31]</sup>。

图 2b 为  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  应变玻璃的晶格像,它显示该合金的纳米应变畴 A 和 B 中都存在明显的晶格调制。但是,这些纳米应变畴中的晶格调制并没有固定的调制周期,而是 3 重调制和 4 重调制的非周期性组合(图 2c)。这同与之相似的  $\text{Ti-Pd-Cr}$  合金 9R 马氏体结构是不同的,9R 马氏体结构中 3 重调制是周期性。图 2a 和 2b 中  $1/3$

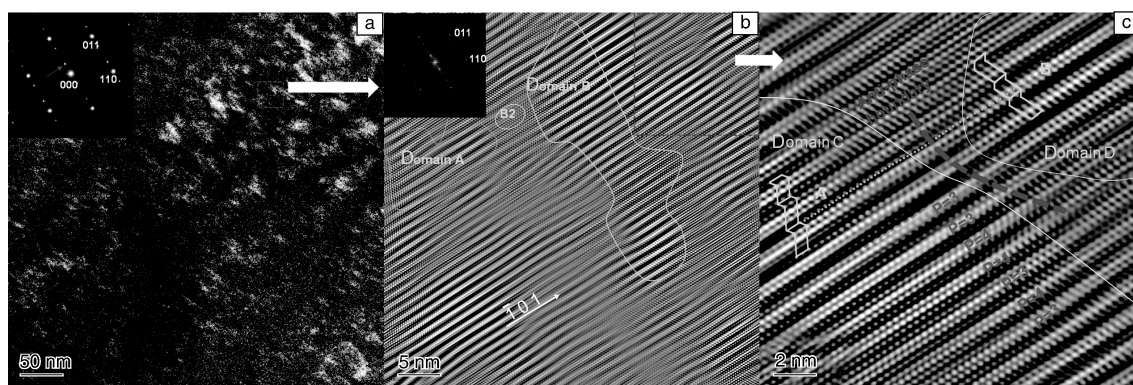


图2 293 K下  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  应变玻璃  $1/3(-101)$  非公度衍射斑点(插图中)对应的暗场像(a)<sup>[31]</sup>,  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  应变玻璃的晶格像(b)<sup>[31]</sup>, 图(b)中正方形区域的放大图显示纳米应变畴的晶格调制是3重调制和4重调制(用  $P=3$  和  $P=4$  表示)的组合(c)<sup>[31]</sup>

Fig. 2 Dark field image of  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  strain glass at 293 K obtained by using the incommensurate  $1/3(-101)$  spot (inset) (a)<sup>[31]</sup>; lattice image of  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  strain glass (b)<sup>[31]</sup>; enlarged image from the selected area in (b), where the lattice modulation within the nano-sized strain domain is composed of the stacking period of 3 and 4 plane intervals (represented by  $P=3$  and  $P=4$ ) (c)<sup>[31]</sup>

$(-101)_{B2}$ 附近微弱的非公度衍射斑点的出现正是非周期性的3重和4重晶格调制组合所导致的结果。

从能量上看, 应变玻璃体系中自由能最低的稳态并不是应变玻璃态, 而是马氏体态。之所以会出现应变玻璃态, 是由于缺陷产生了巨大的能垒, 致使应变玻璃态向马氏体态转变在动力学上(或时间上)变得遥不可及, 系统最终冻结在非平衡的应变玻璃态。然而, 在某些特殊条件下, 缺陷产生的能垒并不足够巨大, 这使得在有限时间内观察到应变玻璃向马氏体的转变成为可能。最近在  $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$  合金中所发现的应变玻璃的等温马氏体相变直接证明了这一点<sup>[32]</sup>。如图3所示,  $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$  合金中的应变玻璃态随着时间的增加会逐渐转变到马氏体态, 在这个过程中, 纳米应变畴会逐渐长大转变成成为马氏体。这一发现, 为证明应变玻璃是亚稳态提供了直接证据。

应变玻璃纳米应变畴中的短程应变有序也可以和其它有序度共存。研究发现  $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  合金在其应变玻璃转变温度之上可经历铁磁相变, 由此产生了短程应变有序和长程磁性有序的共存态, 这种新形态的应变玻璃被称为铁磁应变玻璃<sup>[24-25]</sup>。

### 3 应变玻璃的多功能效应

#### 3.1 应变玻璃的形状记忆效应与超弹性

如前文所述, 应变玻璃中没有自发马氏体相变, 且平均结构不随温度变化。因此, 从传统的马氏体相变理论来看, 它不应具有形状记忆效应和超弹性。然而, 实验上却证明应变玻璃确实具有形状记忆效应和超弹性<sup>[8-9]</sup>, 这一现象起源于一种新相变机制——应变玻璃

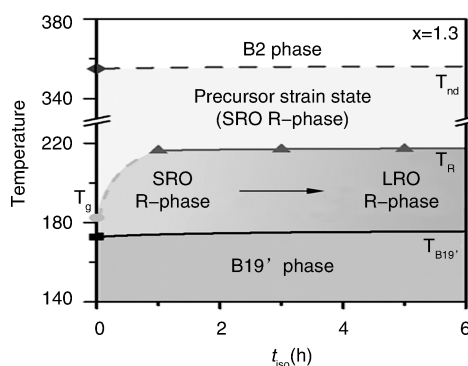


图3  $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$  应变玻璃的 TTT(时间-温度-相变)图表明该体系存在应变玻璃到马氏体的等温相变<sup>[32]</sup>

Fig. 3 TTT (Time-Temperature-Transformation) diagram of  $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$  strain glass shows the isothermal transition from strain glass to martensite<sup>[32]</sup>

到马氏体的应力诱发相变。

图4a显示的是  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃合金的形状记忆效应和超弹性曲线<sup>[8]</sup>。在该合金理想冻结温度  $T_0$  (160 K) 以下, 样品能展现出大塑性变形, 且当温度升高到  $T_0$  以上后形变恢复, 显示出形状记忆效应。在  $T_0$  之上, 样品在加载和卸载的过程中显示出可以回复的大弹性变形, 显示出超弹性行为。除 Ti-Ni 二元应变玻璃外, Ti-Ni-Fe 三元应变玻璃合金也能表现出形状记忆效应与超弹性<sup>[12,33]</sup>, 如图4b所示。

应变玻璃的形状记忆效应与超弹性可由应变玻璃到马氏体的应力诱发相变来解释, 如图4c所示。对应变玻璃施加外力时, 外应力可以诱发短程应变有序的应变



玻璃态转变到长程应变有序的马氏体态<sup>[8]</sup>。在  $T_0$  以下, 从应变玻璃体系的低温冻结态所诱发的马氏体是稳定的, 即使在外力卸载后还能保留, 导致塑性变形的产生。但是当温度升到  $T_0$  以上, 应力诱发的马氏体变得不稳定, 它会在升温过程中回到应变玻璃体系的未冻结状

态(其平均结构与低温冻结态相同), 这一过程导致了形状记忆效应。此外, 由于在  $T_0$  以上从未冻结状态应力诱发的马氏体是不稳定的, 它在卸载过程中会回到未冻结状态, 因此应变玻璃到马氏体的应力诱发相变在  $T_0$  以上是可逆的, 这导致了超弹性。

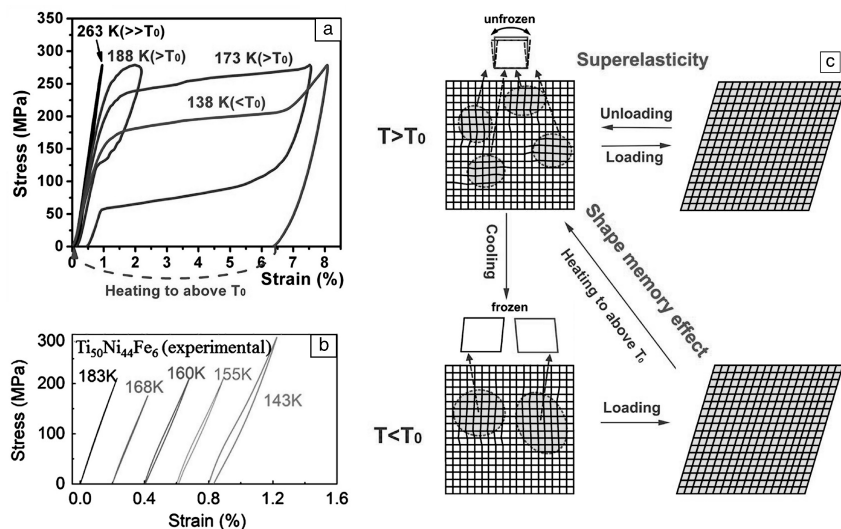


图 4  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃的形状记忆效应与超弹性 (a)<sup>[8]</sup>,  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  应变玻璃的形状记忆效应与超弹性 (b)<sup>[12]</sup>, 应变玻璃形状记忆效应与超弹性的物理机制 (c)

Fig. 4 Shape memory effect and superelasticity of  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  strain glass (a)<sup>[8]</sup>, shape memory effect and superelasticity of  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  strain glass (b)<sup>[12]</sup>, and physical mechanism of the shape memory effect and superelasticity of strain glass (c)

与普通马氏体合金的超弹性相比, 应变玻璃合金的超弹性的滞后更小, 这对提高超弹性合金的控制精确具有重要意义。如图 5a 所示, Co 含量较低的  $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  ( $x=7, 8, 9$ ) 马氏体合金的超弹性曲线有明显的平台<sup>[11]</sup>。然而, Co 含量更高的  $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  ( $x=10, 11, 12$ ) 应变玻璃合金呈现出更为纤细超弹性曲

线, 而且没有平台, 滞后明显减小<sup>[11]</sup>。产生这种差异的主要原因是, 纳米应变畴的存在使得应变玻璃到马氏体的应力诱发相变过程中形核变得很容易, 形核能垒很小, 导致滞后变小<sup>[12]</sup>。

应变玻璃超弹性的温度范围也比较宽。如图 5b 所示,  $\text{Ti}_{48.2}\text{Ni}_{51.8}$  应变玻璃合金从 40 K 至 180 K 的温区内

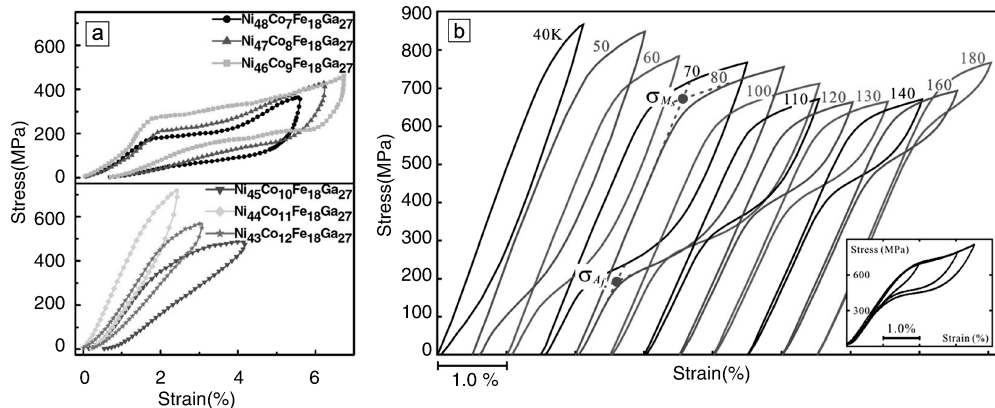


图 5  $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  ( $x=7, 8, 9$ ) 马氏体合金的超弹性曲线与  $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  ( $x=10, 11, 12$ ) 应变玻璃合金的超弹性曲线 (a)<sup>[11]</sup>,  $\text{Ti}_{48.2}\text{Ni}_{51.8}$  应变玻璃的超弹性曲线 (b)<sup>[14]</sup>

Fig. 5 Superelastic curves of  $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  ( $x=7, 8, 9$ ) martensitic alloys and  $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  ( $x=10, 11, 12$ ) strain glass alloys (a)<sup>[11]</sup>, and superelastic curves of  $\text{Ti}_{48.2}\text{Ni}_{51.8}$  strain glass alloy (b)<sup>[14]</sup>



都具有超弹性, 温度范围达到 140 K<sup>[14]</sup>。值得一提的是,  $\text{Ti}_{48.2}\text{Ni}_{51.8}$  应变玻璃在 40 K 的低温依然能表现出超弹性, 这是普通 Ti-Ni 马氏体合金所无法达到的。因此, 应变玻璃合金可应用于低温环境下的驱动控制部件中。

### 3.2 应变玻璃的弹热效应

弹热效应是材料在外应力的作用下发生等温熵变的功能特性。弹热效应最早是在马氏体合金中发现的, 马氏体合金在应力作用下发生母相到马氏体的应力诱发相变, 在这过程中有很大的熵变, 导致尖锐的大弹热熵变峰的出现<sup>[34-35]</sup>。

除马氏体合金外, 应变玻璃合金也能显示弹热效应<sup>[15]</sup>。但与马氏体合金有所不同, 应变玻璃合金能够产生两种弹热熵变峰。如图 6 所示,  $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$  应变玻璃合金在低应力 (<200 MPa) 下显示出温区宽阔, 但峰值较低的弹热熵变峰; 而在高应力 (>250 MPa) 下可显示出温区较窄, 但峰值高的弹热熵变峰。峰值低的宽阔弹热熵变峰是由纳米应变畴在应力作用下发生再取向转动所引起的, 而峰值高的尖锐弹热熵变峰是由应变玻璃的应力诱发马氏体相变所导致的<sup>[15]</sup>。

### 3.3 应变玻璃的阻尼与力控阻尼效应

阻尼(或称为内耗)是材料将振动机械能转变为热能而耗散的一种特性。该特性可以用来减震、降低噪音, 在交通运输工具和精密加工设备上有重要应用。产生阻尼效应的机制有很多种<sup>[36-39]</sup>, 如点缺陷和缺陷对的移动, 位错相关的相互作用和界面(相界、孪晶界/畴壁)的移动等。应变玻璃化转变中纳米应变畴的冻结过程也能产生阻尼峰, 如图 1a 所示, 这是产生阻尼效应的新机制。应变玻璃阻尼峰的温度范围很宽, 而且热滞后小<sup>[16,22]</sup>, 对实际应用有重要意义。如图 7a 所示,  $\text{Ti}_{50}$

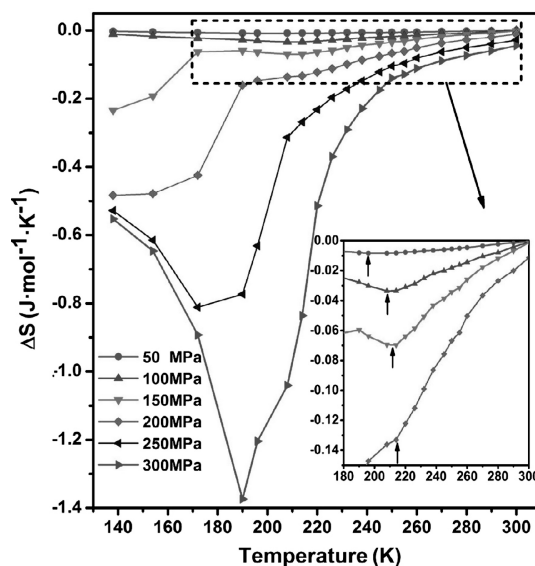


图 6  $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$  应变玻璃弹热熵变曲线<sup>[15]</sup>

Fig. 6 Curves of elastocaloric entropy vs temperature of  $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$  strain glass<sup>[15]</sup>

$\text{Pd}_{45}\text{Cr}_5$  马氏体合金的内耗峰在升降温过程中有明显的热滞后, 而  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Cr}_{10}$  应变玻璃合金的内耗峰在升降温过程中几乎重叠(图 7b), 热滞后很小<sup>[16]</sup>。

应变玻璃的阻尼效应与其冻结温度有关。冻结温度较低 (~173 K) 的  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃合金(图 1a)表现出低的内耗峰(峰值约 0.014)<sup>[8]</sup>, 而具有较高冻结温度 (~305 K) 的  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  应变玻璃合金显示出更高的阻尼峰(峰值约 0.026)<sup>[31]</sup>, 如图 7c 所示。

应变玻璃的阻尼效应不仅可由改变样品成分来调节, 还可以通过外力来调节。图 8 显示了  $\text{Ti}_{48.8}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃合金的力控阻尼效应<sup>[17]</sup>。在低应力 (<139 MPa)

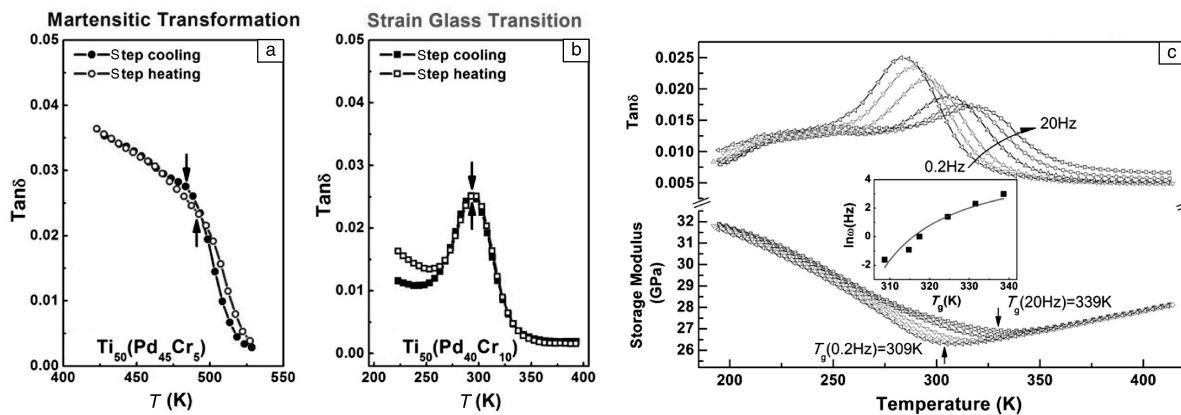


图 7  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{45}\text{Cr}_5$  马氏体合金在升降温过程中的阻尼曲线(a)<sup>[16]</sup>,  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Cr}_{10}$  应变玻璃合金在升降温过程中的阻尼曲线(b)<sup>[16]</sup>,  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  应变玻璃合金的阻尼曲线和存储模量曲线(c)<sup>[31]</sup>

Fig. 7 Damping curves of  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{45}\text{Cr}_5$  martensitic alloy during heating/cooling processes(a)<sup>[16]</sup>, damping curves of  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Cr}_{10}$  strain glass alloy during heating/cooling processes(b)<sup>[16]</sup>, damping and storage modulus curves of  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{41}\text{Cr}_9$  strain glass alloy(c)<sup>[31]</sup>

下,  $\text{Ti}_{48.8}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃经历应变玻璃化转变, 表现出很宽的低内耗峰(图 8a)。在中等的应力(194 MPa, 306 MPa)下, 该合金先在高温经历应变玻璃化转变, 随后在低温经历马氏体相变, 因而在高温处显示出宽阔的低内耗峰, 而在低温下表现出尖锐的高内耗峰(图 8a)。在高应力(>360 MPa)下, 此合金不经历应变玻璃化转

变而直接进行马氏体相变, 故只表现出尖锐的高内耗峰(图 8a)。由此可见, 应变玻璃的力控阻尼效应源自于外应力改变了该体系的相变路径[17]。在某些温度下外力可使  $\text{Ti}_{48.8}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃的阻尼值增加十几倍(图 8b)。

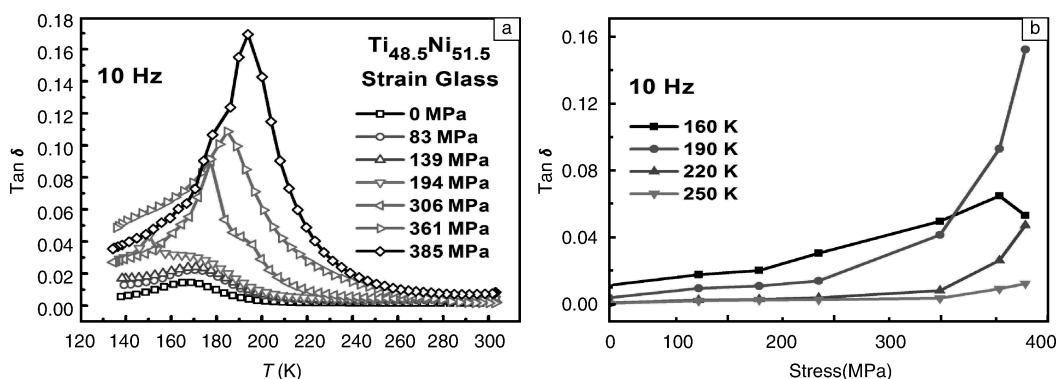


图 8 不同应力下,  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃合金的内耗曲线(a) [17]; 不同温度下,  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  应变玻璃合金的内耗随应力变化曲线(b) [17]

Fig. 8 Damping curves of  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  strain glass alloy under different stresses(a) [17], and curves of damping vs stress of  $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$  strain glass alloy under different temperatures(b) [17]

### 3.4 多功能 $\beta$ 钛合金中的应变玻璃及其 Invar 与 Elinvar 效应

Invar 和 Elinvar 效应能使材料的尺寸和弹性不受温度变化影响, 避免材料在使用过程中产生热振动和热应力, 在精密仪表和高科技设备上有着重要应用。金属中的 Invar 和 Elinvar 效应起源于磁性相变[40] 或马氏体相变[41]。然而, 近期对多功能  $\beta$  钛合金(GUM 金属)[42] 的 Invar 和 Elinvar 效应的研究发现, 除了磁性相变和马氏体相变外, 应变玻璃化转变也能导致这两种奇异特性[18]。

$\text{Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-1.20 (at\%)}$  (TNTZ-1.20) 是典型的多功能  $\beta$  钛合金。通过对其进行动态力学分析发现, 该合金的存储模量最低值处表现出明显的频率弥散现象, 具有应变玻璃的基本特征, 证明该合金经历了应变玻璃化转变[18]。TNTZ-1.20 应变玻璃合金在适当的变形加工和热处理之后能呈现出 Invar 和 Elinvar 效应[18]。如图 9a 所示, 在施以压缩率为 90% 的冷轧变形再加热到 573 K 之后冷却下来, TNTZ-1.20 应变玻璃合金沿冷轧方向的热应变随温度发生非常微小的变化, 说明样品尺寸沿冷轧方向几乎不随温度改变, 表现出 Invar 效应。此外, 如图 9b 所示, 冷轧后该合金的存储模量随温度变化曲线基本接近于一条水平直线, 表现出 Elinvar 效应。

TNTZ-1.20 应变玻璃合金在冷轧后表现出 Invar 效应, 可以用图 9c 和 9d 中的示意图来解释[18]。TNTZ-

1.20 应变玻璃的热应变来源于两个因素的贡献: 一个是晶格的非简谐振动所产生的正膨胀(热胀冷缩), 另一个则是由纳米应变畴引发的沿冷轧方向的负膨胀(冷胀热缩)。TNTZ-1.20 应变玻璃在冷轧之后, 其随机取向分布的纳米应变畴(图 9c)将变为有择优取向分布的条纹状纳米应变畴(图 9d), 且这些有特定织构的纳米应变畴中, 晶格的伸长轴(b 轴)沿着冷轧方向[41,43]。在降温过程中, 这些纳米应变畴的生长也是择优取向的, 样品尺寸沿冷轧方向不断伸长, 导致负膨胀现象。在适当的条件下, 纳米应变畴沿冷轧方向的负膨胀正好补偿了晶格非简谐振动所产生的正膨胀, 导致了 TNTZ-1.20 应变玻璃合金的 Invar 效应。

TNTZ-1.20 应变玻璃合金在冷轧后的 Elinvar 效应也和它的纳米畴结构有关。应变玻璃可以看成是母相基体和纳米应变畴共存的复合体。在冷却过程中, 母相基体的模量缓慢减少, 但是纳米应变畴的模量则缓慢增加[18]。在适当条件下, 这两部分对弹性模量的贡献正好相互补偿, 导致模量值相对温度发生极小的改变, 产生 Elinvar 效应。

## 4 结 语

应变玻璃是形状记忆合金中除了母相和马氏体相之外的第三种形态, 它具有许多独特相变行为。应变玻璃合金能呈现出多种奇异的功能特性, 比如形状记忆效

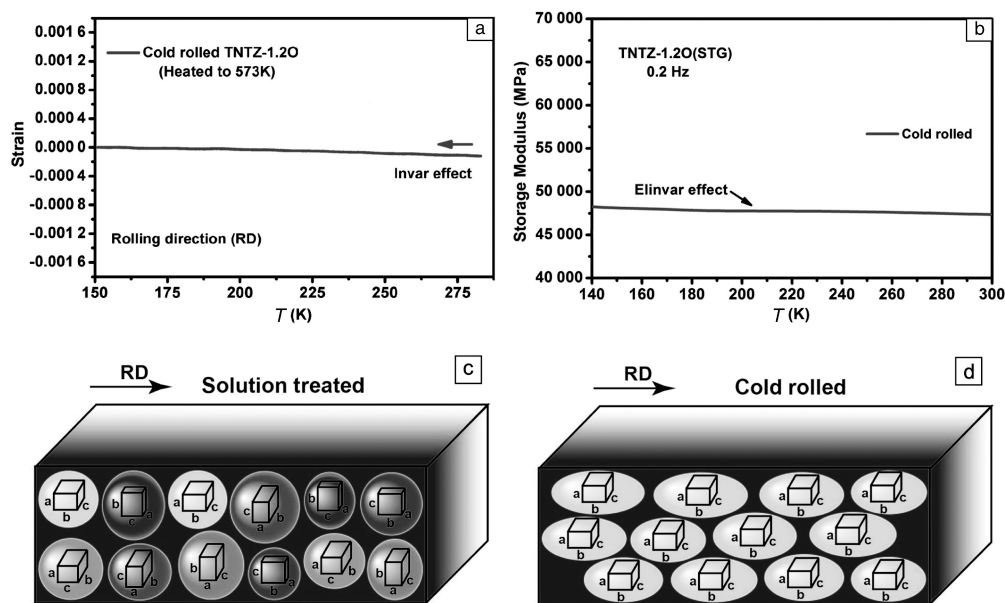


图9 (a)和(b)分别为TNTZ-1.20应变玻璃合金的Invar及Elinvar效应曲线<sup>[18]</sup>, (c)和(d)分别展示了固溶处理的和冷轧后的应变玻璃合金中纳米应变畴的分布示意图<sup>[18]</sup>

Fig. 9 (a) and (b) show the Invar and Elinvar curves of TNTZ-1.20 strain glass alloy, respectively<sup>[18]</sup>; (c) and (d) show the schematic graph for the distribution of nano-sized strain domains of solution-treated and cold-rolled strain glass alloy, respectively<sup>[18]</sup>

应、窄滞后宽温域的超弹性、弹热效应、阻尼和力控阻尼效应、Invar 和 Elinvar 效应等。这些功能特性起源于纳米应变畴同温度和应力的相互作用。此外, 应变玻璃的新形态—铁磁应变玻璃的发现, 为纳米应变畴的调控引入了新的变量(如, 磁矩和磁场), 这将导致更多磁功能特性的产生。

## 参考文献 References

- [1] Otsuka K, Wayman C M. *Shape Memory Materials* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [2] Otsuka K, Ren X. *Progress in Materials Science* [J], 2005, 50 (15): 511-678.
- [3] Sarkar S, Ren X, Otsuka K. *Physical Review Letters* [J], 2005, 95(20): 205 702.
- [4] Wang Y, Ren X, Otsuka K, et al. *Physical Review B* [J], 2007, 76(13): 132 201.
- [5] Ren X, Wang Y, Zhou Y, et al. *Philosophical Magazine* [J], 2010, 90: 141-157.
- [6] Ren X, Wang Y, Otsuka K, et al. *MRS Bulletin* [J], 2009, 34: 838-846.
- [7] Wang Y, Ren X, Otsuka K. *Materials Science Forum* [J], 2008, 583(583): 67-84.
- [8] Wang Y, Ren X, Otsuka K. *Physical Review Letters* [J], 2006, 97(22): 225 703.
- [9] Wang Y, Ren X, Otsuka K, et al. *Acta Materialia* [J], 2008, 56(12): 2 885-2 896.
- [10] Zhou Y, Xue D, Ding X, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2009, 95: 151 906.
- [11] Wang D P, Chen X, Nie Z H, et al. *EPL* [J], 2012, 98: 46 004.
- [12] Wang D, Hou S, Wang Y, et al. *Acta Materialia* [J], 2014, 66: 349-359.
- [13] Nii Y, Arima T, Kim H Y, et al. *Physical Review B* [J], 2010, 82: 214 104.
- [14] Niitsu K, Omori T, Kainuma R. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 102(23): 231 915.
- [15] Tang Z, Wang Y, Liao X, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 622: 622-627.
- [16] Zhou Y, Xue D, Ding X, et al. *Physica Status Solidi B* [J], 2014, 251: 2 027-2 033.
- [17] Wang Y, Song X, Ding X, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2011, 99: 051 905.
- [18] Wang Y, Gao J, Wu H, et al. *Scientific Reports* [J], 2014, 4: 3 995.
- [19] Wang D, Wang Y Z, Zhang Z, et al. *Physical Review Letters* [J], 2010, 105(20): 205 702.
- [20] Lloveras P, Castán T, Porta M, et al. *Physical Review Letters* [J], 2008, 100(16): 165 707.
- [21] Zhang Z, Wang Y, Wang D, et al. *Physical Review B* [J], 2010, 81: 224 102.
- [22] Wang D, Zhang Z, Zhang J, et al. *Acta Materialia* [J], 2010,



- 58(18): 6 206-6 215.
- [23] Zhou Y, Xue D, Ding X, *et al. Acta Materialia* [J], 2010, 58: 5 433-5 442.
- [24] Wang Y, Huang C, Gao J, *et al. Applied Physics Letters* [J], 2012, 101: 101 913.
- [25] Wang Y, Huang C, Wu H, *et al. Applied Physics Letters* [J], 2013, 102: 141 909.
- [26] Ji Y, Ding X, Lookman T, *et al. Physical Review B* [J], 2013, 87: 104 110.
- [27] Tan Q, Li J F, Viehland D. *Journal of Applied Physics* [J], 2000, 88(6): 3 433-3 438.
- [28] Karmakar S, Taran S, Chaudhuri B K, *et al. Physical Review B* [J], 2006, 74: 104 407.
- [29] Viehland D, Li J F, Jang S J, *et al. Physical Review B* [J], 1992, 46(13): 8 013-8 017.
- [30] Gayathri N, Raychaudhuri A K, Tiwary S K, *et al. Physical Review B* [J], 1997, 56(3): 1 345-1 353.
- [31] Zhou Y, Xue D, Tian Y, *et al. Physical Review Letters* [J], 2014, 112: 025 701.
- [32] Ji Y., Wang D, Ding X, *et al. Physical Review Letters* [J], 2015, 114: 055 701.
- [33] Zhang J, Wang Y, Ding X, *et al. Physical Review B* [J], 2011, 83: 174 204.
- [34] Bonnot E, Romero R, Vives E, *et al. Physical Review Letters* [J], 2008, 100(12): 125 901.
- [35] Mānosa L, Planes A, Acet M. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1 (1): 4 925-4 936.
- [36] Snoek J L. *Physica* [J], 1941, 8(7): 711-733.
- [37] Zener C. *Physical Review* [J], 1947, 71(1): 34-38.
- [38] De Batist R. *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids* [M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972.
- [39] Schaller R, Fantozzi G, Gremaud G. *Mechanical Spectroscopy  $Q^{-1}$  2001* [M]. Zurich: Trans Tech Publications LTD, 2001.
- [40] Nakamura Y. *IEEE Transactions on Magnetics* [J], 1976, 12 (4): 278-291.
- [41] Kainuma R, Wang J J, Omori T, *et al. Applied Physics Letters* [J], 2002, 80(23): 4 348-4 350.
- [42] Saito T, Furuta T, Hwang J H, *et al. Science* [J], 2003, 300: 464-467.
- [43] Matsumoto H, Watanabe S, Hanada S. *Materials Transactions* [J], 2005, 46(5): 1 070-1 078.

(编辑 盖少飞)

中国材料研究学会会刊

中文核心期刊 中国科技论文统计源期刊(核心版) 中国科学引文数据库来源期刊  
SCOPUS 数据库源期刊 美国化学文摘(CA)源期刊 俄罗斯文摘杂志(AJ)源期刊立足前沿  
关注热点

## 中国材料进展 *Materials China*

[Http://www.mat-china.com](http://www.mat-china.com)

欢迎订阅  
欢迎投稿

全年定价: 国内480元/年 国际240美元/年  
邮局订阅: 国内邮发代号: 52-281 国际发行代号: M2980  
发行订阅: 传真邮寄信息至029-86282362

把握大局  
拓展视角通信地址: 陕西省西安市未央路96号 710016 电 话: 029-86226599 E-mail: [rml@c-nin.com](mailto:rml@c-nin.com) [materialschina@163.com](mailto:materialschina@163.com)