

纳米形状记忆合金的零滞后超弹性行为

丁向东, 宗洪祥, 张 祯, 孙 军, 任晓兵

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 形状记忆合金因具有形状记忆效应和超弹性等奇异的功能特性而受到广泛关注。但是, 受限于一级马氏体相变的原理性制约, 形状记忆合金的超弹性行为长期以来存在着能量耗散大的难题, 并因此降低了材料的精密控制、疲劳性能和能量转化效率等, 成为这类材料在高性能领域使用的瓶颈之一。从相变形核的角度综述了相关降低形状记忆合金超弹性能量耗散的研究工作, 指出了通过降低材料相变能垒进而降低超弹性能量耗散的两个可行方案: (1) 弱化自发晶格畸变量; (2) 引入空间不均匀性。现有的分子动力学模拟发现纳米尺度的形状记忆合金由于其奇异的核-壳结构而同时满足以上两个解决方案, 从而使得块体材料中强烈的一级马氏体相变转变为纳米尺度下的连续相变, 导致材料出现奇异的零滞后的超弹性行为。这一理论也得到了近期实验的支持, 从而为设计具有窄滞后超弹性行为的形状记忆合金提供了新思路与新方法。

关键词: 形状记忆合金; 能量滞后; 超弹性; 纳米尺寸效应; 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)08-0592-06

Nonhysteretic Superelasticity of Shape Memory Alloys at the Nanoscale

DING Xiangdong, ZONG Hongxiang, ZHANG Zhen, SUN Jun, REN Xiaobing

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Shape memory alloys (SMAs) exhibit two closely related and unique properties: shape memory effect (SME) and superelasticity (SE). Hysteresis in martensitic transformations (MT) limits the usefulness of SMAs that require high sensitivity, high durability and high energy efficiency. Recent studies based on atomic simulations and experiments of nanosized SMAs have indicated promising solutions to slim the MT hysteresis that is associated with superelasticity. It is summarized that SMAs at the nanoscale demonstrate a decreasing hysteretic superelasticity with reduced feature size. In particular, it exhibits nonhysteretic superelasticity below the critical size. Atomic level investigations show that the decreasing hysteresis is due to weaker spontaneous lattice distortion and spatial heterogeneity, leading to a more continuous phase transformation from the parent phase to martensite under external stress. The theoretical studies are also supported by the latest nanosized SMAs experiments. These findings suggest potential methods to achieve slim hysteresis in conventional bulk SMAs.

Key words: shape memory alloys; hysteresis; superelasticity; effect of nano-size; martensitic transformation

1 前 言

1.1 形状记忆合金与超弹性

形状记忆合金(Shape Memory Alloys, 简称 SMA)是一种能够记忆原有形状的智能材料。当合金在低于相变

温度下, 发生一定的塑性变形后, 可由加热的方式使其恢复到变形前的原始形状, 这种特殊的现象称为形状记忆效应(Shape Memory Effect), 如图 1a 所示。而当合金在高于相变温度下, 施以一应力使其受到有限度的塑性变形(非线性弹性变形)后, 可利用直接释放应力的方式使其恢复到变形前的原始形状(如图 1b)。由于变形能够承载比一般金属大几倍甚至几十倍的可恢复应变, 因此被称超弹性(Superelasticity)^[1]。由于以上两种功能特性, 形状记忆合金可以实现将热能与机械能、机械能与机械能之间的相互转化, 从而在机械、能源、航空、航天、汽车、医疗等智能控制系统中得到了应用, 并具

收稿日期: 2015-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51171140, 51231008, 51320105014, 51321003); 教育部博士点基金(2012CB619402)

第一作者: 丁向东, 男, 1970年生, 教授, 博士生导师, Email: dingxd@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.08.05

有广泛的应用前景^[2-6]。例如：NiTi 形状记忆合金薄膜兼具传感和驱动功能，已经被大量采用在微机电机械系统和生物器件的控制模块中。目前形状记忆合金的应用主要集中在驱动、转换器、传感、结构材料等方面，详见文献[3]。

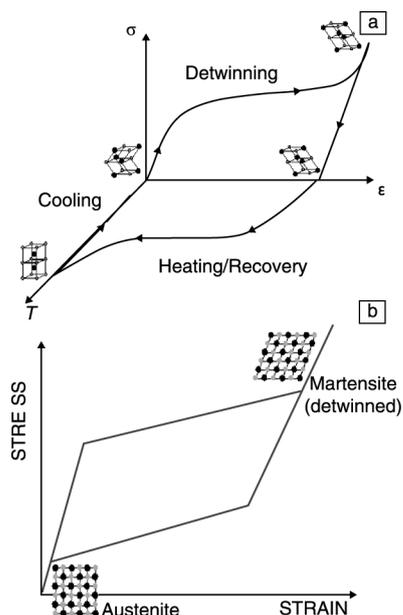


图 1 形状记忆合金中的形状记忆效应(a)和超弹性行为(b)
Fig. 1 Schematic representation of the shape memory effect (a) and superelasticity (b)

形状记忆合金的这些独特性质源于其内部发生的一种独特的固态相变——热弹性马氏体相变^[1,5]。具体来说：形状记忆合金中的母相在降温过程中发生马氏体切变，形成多畴的马氏体相微观组织。这些马氏体畴在受力的情况下会发生去孪晶变形，导致材料发生永久性的塑性变形。但是材料在加热时会发生马氏体逆相变，转变为母相并恢复到原有形状(图 1a)。此外，如果在高温下施加外力，形状记忆合金中的母相也会向马氏体相转变，即应力诱发马氏体相变(Stress-induced martensitic transformation)。由于马氏体在低温下是热力学不稳定相，撤除外力后，材料会因发生逆马氏体相变而恢复原来的形状，从而展现出超弹性行为，如图 1b 所示。

1.2 超弹性的局限性

要想提高形状记忆合金在驱动、能量转换等方面的性能，人们需要优化其超弹性行为。首先，由于一级马氏体相变的固有属性，该效应存在着加载和卸载不按原路返回的“滞后效应”，这使得超弹性这一重要效应无法提供精密的控制，极大限制了其应用范围^[7-9]。其次，相变滞后的存在也极大地降低了材料的能量转换效率(=输出能量/(输出能量+能量耗散)，如图 2 所示)。

例如，对于商业上应用最为成功的 NiTi 基形状记忆合金，其能量转换效率仅仅达到 40%~50%^[10]，这也意味着近一半的输入能量被合金耗散在超弹性的加载与卸载过程中。因此设计无滞后超弹性行为的合金具有重要的意义。

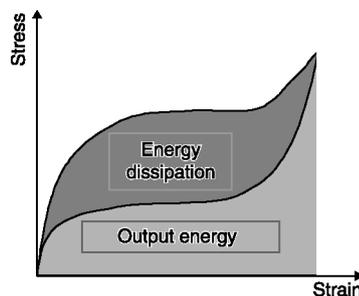


图 2 形状记忆合金超弹性行为的能量转换效率示意图
Fig. 2 Energy efficiency of superelasticity in Shape memory alloy

1.3 超弹性滞后窄化的可能解决方案

现有的研究已经表明，超弹性行为的滞后来源于材料的本征特性：一级马氏体相变。根据朗道理论^[11-13]，马氏体相变过程中自由能可以展开成序参量 η 的多项式：

$$F(e) = a(T - T_0)\eta^2 - b\eta^4 + c\eta^6 - \sigma\eta \quad (1)$$

其中 a 、 b 和 c 是与材料相关的属性， T 是体系的温度， T_0 是两相自由能相等时的温度， σ 为施加的应力。对于温度诱发的马氏体相变，当两相自由能相等时，由于两相之间存在一个能垒，因此母相并不能转变为马氏体，只有继续过冷提供的驱动力克服了这个能垒，材料才会瞬间从母相转变为马氏体。同样，在升温过程中，体系也需要过热来克服这个能垒，从而导致材料在升降温的过程中表现出相变滞后行为。应力诱发的马氏体相变和温度诱发的马氏体相变相同，正逆相变时同样需要克服两相之间的能垒，从而导致超弹性滞后的出现。根据上述理解，要降低超弹性的滞后，最为自然的解决方案就是降低 T_0 温度下两相之间的能垒。如果两相之间的能垒逐渐降低为 0，那么材料的相变也就会由一级相变转变为弱的一级、乃至二级相变，这会体现在材料序参量的降低上。另外一个可能的解决方案来源于异质形核的启发。经典的双势阱自由能曲线会导致材料发生瞬时的均匀相变行为，正如图 3c 中的黑色虚线所示。但是如果我们将材料的能量曲线变成一个复杂的具有多个极小值的曲线，那么在加卸载时，材料会从一个状态跳到另外一个状态，这就会导致材料的相变由经典的一步均匀相变变成多步的非均匀相变，如图 3c 的黑色实线所示，也会降低了超弹性的滞后。两种方案的结合必将会显著降低合金超弹性的滞后。但是问题的难点在于，如何能够找到一个同时满足上述两个可能解决方案的条件，从而

使得材料出现小滞后超弹性行为。

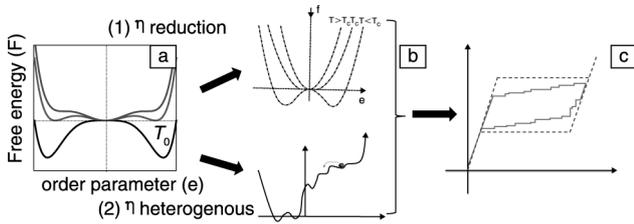


图 3 降低超弹性滞后的可能解决方法^[14]

Fig. 3 Possible solutions to reduce the hysteresis of superelasticity^[14]

2 马氏体相变行为的尺寸效应

幸运的是,近 10 年来关于纳米材料的研究表明,当材料的尺度减小到纳米时,材料中的各种物理机制都会感到表面和界面的存在,从而有可能同时实现以上两种解决思路^[15-19]。

2.1 相变温度

张祯等人采用分子动力学方法研究了纳米形状记忆合金小球马氏体相变的尺度效应^[20-21]。该工作以 B2-B19 的马氏体转变为例(图 4b, 4c),展示了相变温度 T_0 随着小球尺寸的变化情况(图 4a),其中 T_0 定义为 $(M_s + A_f)/2$, M_s 为马氏体相变起始温度, A_f 为奥氏体相变终止温度。当小球的尺寸大于 14 nm 时, T_0 并不随着尺寸改变。然而,当纳米小球的尺寸小于 14 nm 后,小球的相变温度开始不断降低,以至于马氏体相变最后被完全抑制。此外,这一过程中材料的相变潜热也在不断减少,当小球的尺寸接近 1.15 nm 时,相变潜热则完全消失。

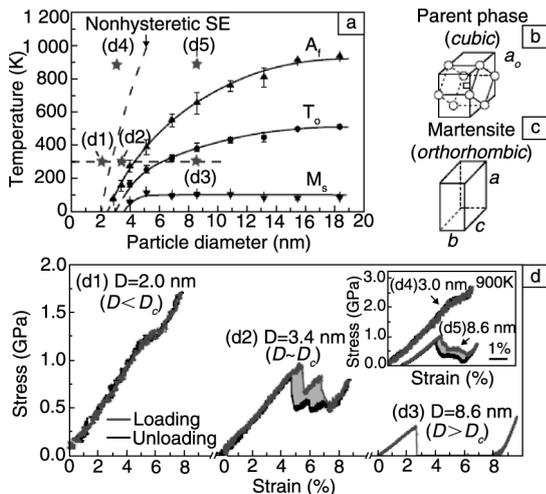


图 4 形状记忆合金纳米小球中的超弹性行为^[20]

Fig. 4 Size dependent superelasticity in SMA nanoparticles^[20]

2.2 超弹性行为

张祯等人紧接着对不同尺寸的形状记忆合金小球进行了压缩实验^[20],发现较大尺寸的小球可以表现出经典的超弹性行为,但是较小尺寸的小球却可以表现出零滞后的超弹性,如图 4d 所示。根据不同尺寸下小球的应力-应变曲线,我们可以将小球在 300 K 下的超弹性行为分为三个阶段 $D < D_c$ 、 $D \sim D_c$ 和 $D > D_c$,其中 D_c 是温度诱发马氏体相变的临界尺寸。图 4(d3) 展示了 8.6 nm ($D > D_c$) 的小球的应力-应变曲线。小球在 0.3 GPa 以下表现为弹性变形,0.3 GPa 以上表现为非弹性变形,而且卸载以后小球并不能回到原来的形状。这一过程中小球残留的应变变量与马氏体相变所产生的应变变量相等,表明非弹性变形来自于应力诱发马氏体相变。图 4(d2) 展示了 3.4 nm ($D \sim D_c$) 的小球的应力-应变曲线。小球在 0.9 GPa 以下的变形表现为准线弹性,此后转变为非线弹性变形,卸载以后材料完全恢复到原来的形状,而且加载-卸载过程中存在明显的滞后。有意思的是,当小球的尺寸降到 2.0 nm ($D < D_c$) 的时候,小球的应力-应变曲线展现为完全准连续的线弹性变形,卸载后小球的形状也完全恢复到初始形状。与此同时,小球在加载-卸载过程中的滞后也完全消失了,这一结果表明存在一个临界尺寸 D_c ,形状记忆合金在 D_c 以下具有零滞后、准连续的超弹性行为。作者们据此还建立了基于朗道理论的解析模型,给出了零滞后超弹性随温度以及小球尺寸的变化关系,如图 4a 中的虚线所示,并得到了进一步分子动力学的验证(图 4(d4))。

3 超弹性滞后窄化的微观机制

3.1 核-壳结构

在原子尺度上, B2-B19 马氏体相变可以看作沿着 [001]、[110] 以及 [1-10] 晶向的自发晶格畸变加上一个长程有序的原子微移(atomic shuffle)过程^[5]。图 5a 展示了直径为 2.6 nm 的小球的三维原子图像,可以发现相变所诱发的原子微移量的空间分布并不均匀。图 5b 进一步展示了相邻两层(110)晶面,图中的两层原子之间沿着 [110] 方向发生了相对微移。根据原子微移量,我们可以将小球分为核心和壳层两个区域,图中虚线为两者的分界面。纳米小球核心区域的原子微移量与块体材料的结构(B19)相近(图 5c);而小球壳层区域的原子微移量几乎为零,即结构仍然接近母相(B2)(图 5d),这说明马氏体相变在小球壳层区域被完全抑制。

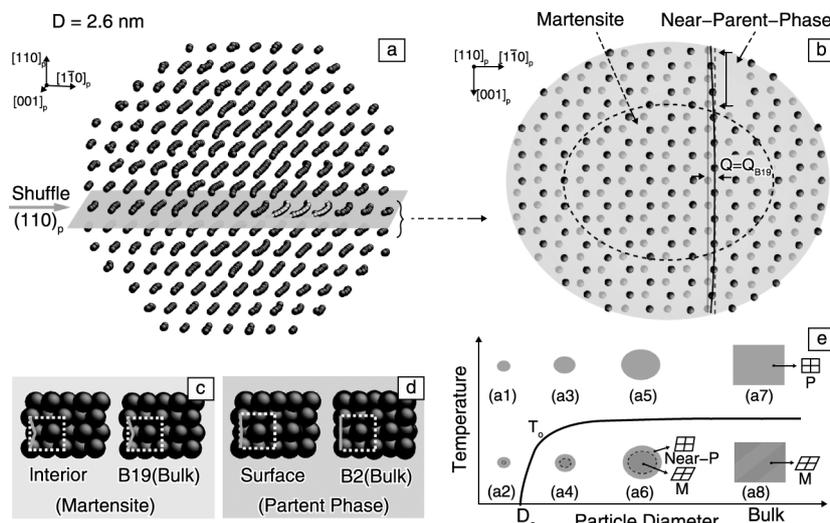


图 5 形状记忆合金纳米小球中的核-壳结构^[21]

Fig. 5 Core-shell structure within SMA nanoparticles^[21]

定量的计算表明壳层区域的厚度并不随着温度以及小球尺寸而改变，约为 0.52 nm。近母相的壳层结构的存在可以很好地解释形状记忆合金小球的相变温度的尺寸效应(图 5e)：当小球尺寸较大时，壳层在整个小球中所占的体积分数较低，并不会影响材料的相变行为；随着尺寸的降低，壳层的体积分数在不断增加，同时马氏体相的稳定性也在不断降低，小球的宏观相变温度因此不断降低；当小球尺寸降到临界尺寸以下，壳层使得马氏体相将会彻底失去稳定性，相变过程也将完全消失。

3.2 准连续性相变

如图 6 所示，定义沿着 $[001]$ 、 $[110]$ 以及 $[1-10]$ 晶向的晶格畸变为 η_1 、 η_2 和 η_3 。通过计算纳米小球的平均晶格畸变量在加载-卸载过程中的变化，我们可以分析材料的相变动力学过程。图 6b 展示了直径为 3.4 nm 的小球的晶格畸变量随外加载荷的变化。弹性阶段 η_1 和 η_3 的变化一致，表明该阶段没有马氏体形成。紧接着，马氏相的形核触发了 η_1 和 η_3 的陡然分裂。继续加载会导致 η_1 和 η_3 的分裂持续增加，对应于马氏体核的长大过程。卸载会导致 η_1 、 η_2 和 η_3 回到原来的大小，但是这一过程伴随有明显的滞后，这是一级相变的典型特征。

然而，2.0 nm 的小球却展现了截然不同的相变过程，如图 6c 所示。小球在经历均匀的弹性变形以后， η_1 和 η_3 开始随着马氏体相变的发生而产生分裂。值得注意的是， η_1 和 η_3 的变化比较连续，并没有出现与 3.4 nm 小球类似的晶格畸变量的突跳。这表明小尺寸材料中的马氏体相变是一个准连续的晶格畸变过程，而且没有明显的相变形核过程。此外， η_1 、 η_2 和 η_3 的卸载曲线与加载曲线完全重合，这与图 4 中的零滞后的超弹性行为是一致的。

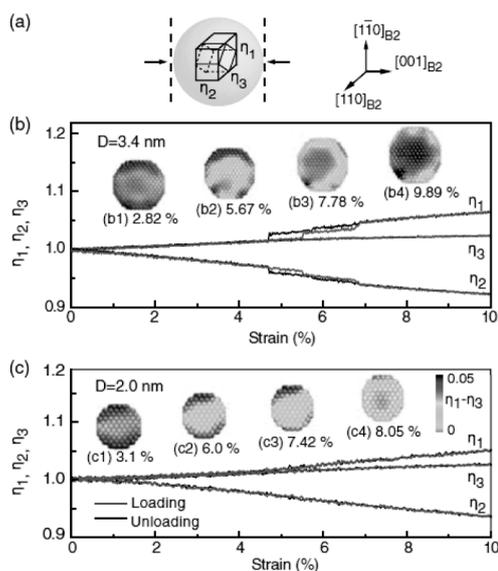


图 6 形状记忆合金纳米球在变形过程中的晶格畸变及其演化^[20]

Fig. 6 Principal distortions within SMA nanoparticles when undergone loading-unloading strain^[20]

与块体形状记忆合金不同，纳米小球的壳层拥有很大的比表面积。大体积分数的壳层不仅自身具有与块体材料不同的相变行为，也会影响核心的相变过程。图 7 比较了尺寸分别为 3.4 nm 和 2.0 nm 小球在变形过程中序参量 (η_1 - η_3 定义为序参量) 的空间分布。两个纳米球序参量的空间分布并不均匀，壳层要低于核心区域。与 3.4 nm 的纳米球相比，2.0 nm 小球由于壳层占用更大的体积分数，拥有更强的空间不均匀性。此外，在相同应变下(例如 7%)，2.0 nm 小球的相变应变变量要小于 3.4 nm 大球的相变应变，即应力诱发马氏体相变所产生的自发晶格畸变量

也随着尺寸的减小而减小。这与我们前文中的两个猜想完全一致，从而也解释了窄滞后超弹性行为的物理起源。

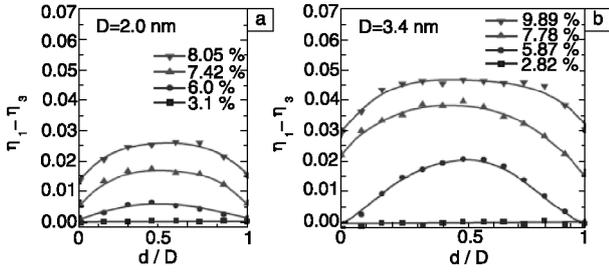


图 7 形状记忆合金纳米球在变形过程中序参量的空间分布^[20]
Fig. 7 Spatial distribution of orthorhombic lattice distortion upon loading in SMA nanoparticles^[20]

4 实验验证

随着纳米材料制备技术的成熟，使用实验方法研究形状记忆合金在纳米尺寸下的超弹性行为成为可能。孙

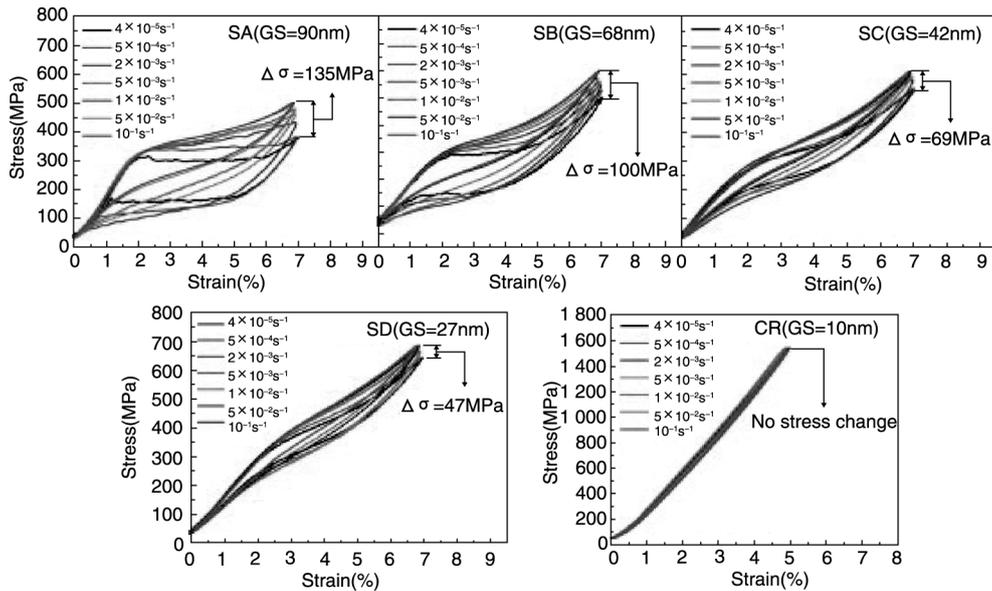


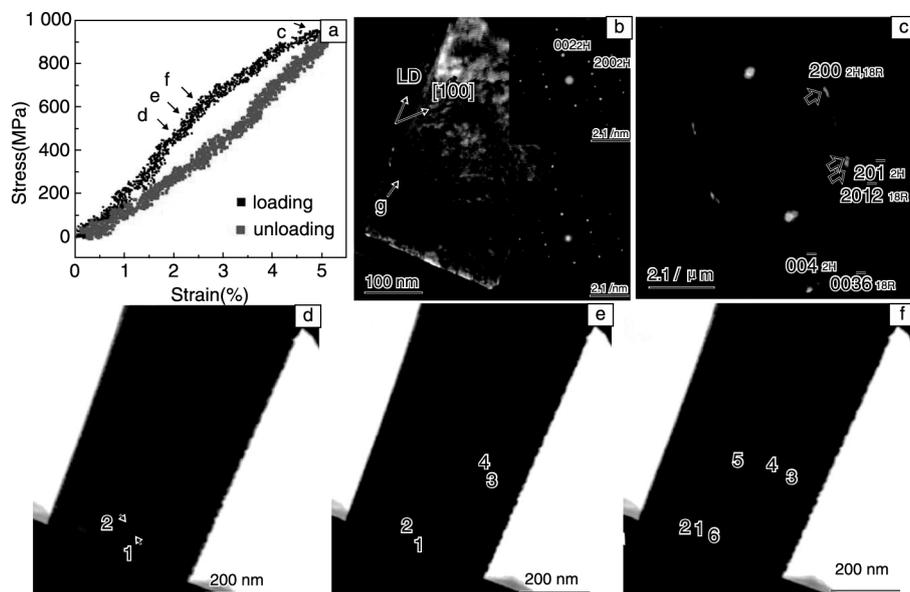
图 8 NiTi 纳米晶的超弹性行为的尺寸效应^[22]
Fig. 8 Experimental results on the size dependent superelasticity in NiTi nanocrystalline^[22]

形状记忆合金在纳米尺寸下的连续马氏体相变行为也得到了原位压缩实验的支持。刘丽凤等人^[27]采用原位压缩实验研究 CuAlNi 单晶纳米柱子在压缩过程中的 2H-18R 马氏体相变行为(图 9a~c)，发现 CuAlNi 合金的应力-应变曲线的平台在小尺寸下消失，呈现准连续化(图 9a)。与此对应的明场相表明：压缩过程中的应力诱发马氏体相变过程由 18R 相的连续形核所主导。如图 9 所示，两个 18R 的马氏体核心在压缩过程中首先形成，然后扩展到 100 nm 左右(图 9d)。继续加载到图 9a 曲线中的 e 点，原先的两个 18R 核心停止生长，两个新的 18R 核心开始形成并长大。在更高的压缩应变点(图 9a 曲线中的 f 点)，

庆平等人^[22-24]采用冷轧方法制备了不同晶粒尺寸的 NiTi 纳米晶，并研究了晶粒尺寸对形状记忆合金超弹性行为的影响。图 8 展示了不同平均晶粒尺寸的 NiTi 纳米晶的应力-应变曲线。随着晶粒的平均尺寸由 90 nm 降低到 10 nm，材料在加载-卸载循环中的滞后环也在不断窄化，与此对应的准线性弹性区间也在不断增加。当晶粒尺寸接近 10 nm，NiTi 合金表现为一个准线性的应力-应变曲线，而且加载-卸载曲线几乎重合。通过测算，他们发现 10 nm 晶粒尺寸 NiTi 的超弹性滞后仅为粗晶粒尺寸(> 60 nm)的 18.1%。此外，他们的实验结果还表明纳米晶能够降低形状记忆合金的温度敏感性和应变速率敏感性，从而提高材料的服役性能。如图 8 所示，当应变速率从 $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 提高到 10^{-1} s^{-1} ，90 nm 晶粒尺寸的 NiTi 样品的超弹性极限应力改变量高达 185 MPa，而平均晶粒尺寸为 10 nm 的样品的极限应力值则几乎没有发生变化。除了细化晶粒外，实验上还可以通过外加缺陷场的方法来实现准连续化马氏体相变。例如：王栋等人则通过点缺陷掺杂的方法实现了 NiTi 合金超弹性滞后的窄化^[25]。

CuAlNi 样品中形成了更多的马氏体核心。这样一个连续的马氏体形核过程导致了应力值的连续上升，超弹性的应力平台也随之消失。这与上文提出的空间不均匀性所导致的多亚稳态自由能曲线的猜想相吻合。

以上工作从理论与实验的角度表明纳米尺度的形状记忆合金可以表现出小滞后乃至零滞后的超弹性行为；从而也纠正了“尺寸越小，超弹性滞后越大”的早期观点^[27]。早期基于 CuAlNi 形状记忆合金的纳米压入实验^[27]，发现超弹性滞后会随着试样直径的减小而增大的行为，这一滞后的反常增大很可能是由尖压头在压缩过程中引入大量位错所导致的，并非材料的本质属性。

图 9 CuAlNi 单晶纳米柱子超弹性行为的原位压缩实验^[26]Fig. 9 In situ compression experiment on the superelasticity of the CuAlNi nano-pillar^[26]

5 结 语

本文综述了纳米尺寸形状记忆合金的超弹性行为，发现超弹性滞后随着尺寸的减小而降低，特别是当合金的特征尺寸减小到临界尺寸以下时，形状记忆合金的马氏体相变滞后消失，呈现出无滞后的超弹性特性。研究表明，微纳尺寸下合金的超弹性滞后的窄化起因于一种新机制，即表面诱发的连续马氏体相变，这不同于大块材料中常见的一级马氏体相变。该研究不仅具有基础研究的重要意义，而且为设计兼有大驱动和精密控制的形状记忆合金提供了全新方法。

参考文献 References

- [1] Otsuka K, Wayman C M. *Shape Memory Materials*[M]. New York: Cambridge University Press, 1999: 27-49.
- [2] McEvoy M A, Correll N. *Science*[J], 2015(347): 6228.
- [3] Mohd J J, Leary M, Subic A, et al. *Materials & Design*[J], 2014(56): 1078-1113.
- [4] Otsuka K, Kakeshita K. *MRS Bulletin*[J], 2002(27): 91-100.
- [5] Otsuka K, Ren X. *Progress in Materials and Science*[J], 2005(50): 511-678.
- [6] Chluba C, Ge W, Lima de Miranda R, et al. *Science*[J], 2015(384): 1004-1007.
- [7] Ahn K K, Kha N B. *Journal of Mechanical Science and Technology*[J], 2006(20): 634-642.
- [8] Cui J, Chu Y S, Famodu O O, et al. *Nature Materials*[J], 2006(5): 286-290.
- [9] Bekker A, Brinson L C. *Acta Materialia*[J], 1998(46): 3649-3665.
- [10] Huang W. *Materials & Design*[J], 2002(23): 11-19.
- [11] Levitas V I, Preston D L. *Physical Review B*[J], 2002(66): 134206.
- [12] Ahluwalia R, Lookman T, Saxena A. *Acta Materialia*[J], 2006(54): 2109-2120.
- [13] Yeddu H K, Zong H, Lookman T. *Acta Materialia*[J], 2016(102): 97-107.
- [14] Zong H X, Ni Z, Ding X D, et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 103: 407 - 415.
- [15] Mirzaeifar R, Gall K, Zhu T. *J Appl Phys*[J], 2014(115): 194307.
- [16] Teichert N, Auge A, Yuzuak E, et al. *Acta Materialia*[J], 2015(86): 279-285.
- [17] Morrison K R, Cherukara M J, Kim Hojin, et al. *Acta Materialia*[J], 2015(95): 37-43.
- [18] Ahluwalia R, Quek S S, Wu David T. *Journal of Applied Physics*[J], 2015(117): 244305.
- [19] Sutou Y, Omori T, Yamauchi K, et al. *Acta Materialia*[J], 2005(53): 4121-4133.
- [20] Zhang Z, Ding X D, Sun J, et al. *Physical Review Letter*[J], 2013(111): 145701.
- [21] Zhang Z, Ding X D, Deng J, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013(117): 7895-7901.
- [22] Ahadi A, Sun Q. *Acta Materialia*[J], 2014(76): 186-197.
- [23] Sun Q, Aslan A, Li M, et al. *Science China Technological Sciences*[J], 2014(57): 671-679.
- [24] Ahadi A, Sun Q. *Acta Materialia*[J], 2015(90): 272-281.
- [25] Wang D, Hou S, Wang Y, et al. *Acta Materialia*[J], 2014(66): 349-359.
- [26] Liu L, Ding X D, Li J, et al. *Nanoscale*[J], 2014(6): 2067.
- [27] Jose S J, Maria L N, Christopher A S. *Nature Nanotechnology*[J], 2009(4): 415 - 419.

(编辑 惠 琼)