

DOI: 10.11883/bzycj-2021-0461

应力作用下 NiTi 形状记忆合金微结构演化的相场模拟及其本征应变率敏感性*

席尚宾, 苏煜

(北京理工大学宇航学院, 北京 100081)

摘要: 基于 Ginzburg-Landau 动力学控制方程建立了 NiTi 形状记忆合金非等温相场模型, 实现了对 NiTi 合金内应力诱导马氏体相变的数值模拟。同时将晶界能密度引入系统局部自由能密度, 从而考虑多晶系统中晶界的重要作用。数值计算了单晶和多晶 NiTi 形状记忆合金在单轴机械载荷作用下微结构的动态演化过程和宏观力学行为, 并重点研究了晶粒尺寸为 60 nm 的 NiTi 纳米多晶在低应变率下 ($0.0005 \sim 15 \text{ s}^{-1}$) 力学行为的本征应变率敏感性。研究结果表明, 单晶 NiTi 合金系统高温拉伸-卸载过程中马氏体相变均匀发生, 未形成奥氏体-马氏体界面。而纳米多晶系统在加载阶段出现了马氏体带的形成-扩展现象, 在卸载阶段出现了马氏体带的收缩-消失现象。相同外载作用过程中, NiTi 单晶系统的宏观应力-应变曲线具有更大的滞回环面积, 拥有更优的超弹性变形能力。计算结果显示, 在中低应变率下纳米晶 NiTi 形状记忆合金应力-应变关系表现出较明显的应变率相关性, 应变率升高导致材料相变应力提升。这一应变率相关性主要源于相场模型中外加载荷速率与马氏体空间演化速度的相互竞争关系。

关键词: NiTi 形状记忆合金; 超弹性; 应变率; 相场模拟; 本征应变率敏感性; 微结构演化

中图分类号: O347 国标学科代码: 13015 文献标志码: A

Phase-field simulation of microstructural dynamics in NiTi shape memory alloys and their intrinsic strain rate sensitivities

XI Shangbin, SU Yu

(School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: NiTi shape memory alloy, a typical smart and functional material, has been widely applied in various engineering fields due to its excellent superelasticity and shape memory effect originated from reversible thermo-elastic martensite transformation. The phase-field method is a powerful computational approach for modeling and predicting the mesoscale morphology and microstructural evolution of materials. It is employed to describe the microstructural evolution via a set of order parameters that are continuous in both time and space. In this study, a new non-isothermal phase-field model was established based on the time-dependent Ginzburg-Landau kinetic equation. In particular, an additional grain boundary energy term was introduced into the local free energy density to consider the contribution from the grain boundary of a polycrystalline NiTi shape memory alloy system. In order to understand the underlying microscopic mechanisms for the superelastic deformation, the microstructural evolution and the overall mechanical behavior of both single-crystalline and polycrystalline NiTi shape memory alloys were numerically investigated under tensile loading and unloading at 290 K. After that, the intrinsic strain-rate sensitivity of nanocrystalline NiTi shape memory alloy was studied with the grain size of 60 nm at low strain rates ($0.0005 \sim 15 \text{ s}^{-1}$). The results show that the martensitic transformation in the single crystalline NiTi shape memory alloy is uniform. No austenite-martensite interface was formed during the computation. Superelastic deformation was simulated by a

* 收稿日期: 2021-11-09; 修回日期: 2022-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(12172046, 11672036)

第一作者: 席尚宾(1986—), 男, 博士, xishangbin@ifet-tsinghua.org

通信作者: 苏煜(1975—), 男, 博士, 教授, adamyusu@bit.edu.cn

nanocrystalline NiTi phase-field model. Such behavior is achieved through the nucleation and expansion of martensite bands during uniaxial tensile loading as well as the disappearance of martensite bands during unloading. In comparison, the single-crystalline NiTi shape memory alloy processes larger hysteresis area and better superelastic deformation ability than the polycrystalline NiTi shape memory alloy under the same external loading condition. Noticeable strain-rate sensitivity was exhibited in stress-strain relation of the nanocrystalline NiTi shape memory alloys under low-to-medium strain-rate loadings. The phase-transformation stress increases with the rise of implemented strain rate. Such strain-rate dependence is a result of the competition in the phase-field model between the speed of martensitic domain evolution and the speed of external loading.

Keywords: NiTi shape memory alloy; superelasticity; strain rate; phase-field simulation; intrinsic strain rate sensitivity; microstructural evolution

NiTi 形状记忆合金因具有优良的形状记忆效应和超弹性变形能力而被广泛应用于航空航天^[1-2]、微机电系统^[3]和生物医疗领域^[4-5],其优良的热力学性能主要源于不同热-机环境下高温奥氏体相与低温马氏体相之间的可逆相变。当环境温度 T 高于奥氏体完成温度 ($T_{A,f}$) 且低于应力诱导马氏体相变的最高温度 ($T_{M,d}$)^[6-7](即 $T_{A,f} < T < T_{M,d}$) 时,外载荷作用下材料表现出回复大变形的功能以及宏观应力-应变曲线形成大的迟滞回环。NiTi 合金的超弹性力学行为具有明显的应变率敏感性^[8-10],并常被应用于高应变率环境(如 NiTi 合金轴承),因此对其在动态加载(应变率为 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$)^[11]下的超弹性变形能力以及变形微观物理机制的研究显得十分必要。

NiTi 形状记忆合金的应变率敏感性极大地影响着其力学性能,促使研究者开始关注这一问题^[9,12-14]。Chen 等^[7]采用分离式霍普金森压杆脉冲成形技术,测试了 NiTi 合金动态压缩过程中的应变率效应,发现在动态载荷作用下材料在卸载完成后会存在残余变形,应力-应变曲线形成的滞回环是开放的,而且动态加载过程中刚性到柔性转变的开始应力远高于准静态加载过程的。Dayananda 等^[8]研究了应变率对 NiTi 线超弹性行为的影响,发现在动态加载过程中,随着应变率的升高,马氏体相变的开始应力和完成应力以及应力-应变曲线的斜率均增大,尤其是相变阶段的应力-应变响应变化更明显。Nemat-Nasser 等^[15]研究了准静态、动态以及高应变率下 NiTi 合金的宏观力学响应,发现准静态和动态载荷作用下,材料主要表现为初始奥氏体变形机制和应力诱导的马氏体形成机制,而在高应变率(大于 1000 s^{-1})加载过程中,马氏体界面的运动则以界面阻尼效应为主,从而加工硬化速率随着应变速率的升高而迅速升高。最近 Jiang 等^[16]提出了一种热力耦合的本构模型,数值计算了 NiTi 合金超弹性变形的应变率敏感性,认为随着应变率的升高材料相变响应由水平型向硬化型转变,且随着晶粒尺寸的减小,材料超弹性变形的应变率敏感性减弱。

以上实验研究较全面地探索了 NiTi 形状记忆合金在不同加载环境下超弹性变形的应变率敏感性,并主要集中于高应变率下的宏观应力-应变响应。在高应变率加载条件下,由于材料内部绝热升温造成的影响不容忽视,因而难以探究材料力学行为的本征应变率敏感性。而在中低应变率下,由于材料内部的温升可以忽略,因而适于开展对材料力学行为本征应变率敏感性的研究。目前,对于 NiTi 合金力学行为应变率敏感性微观机理的研究较少,对于超弹性变形过程中奥氏体 B2 相到马氏体 B19'相微结构动力学演化过程的实验观测方法也较有限。

为此,本文中,基于 Ginzburg-Landau 动力学控制方程,建立 NiTi 形状记忆合金非等温相场模型,实现对 NiTi 合金内应力诱导马氏体相变的计算模拟;同时将晶界能密度引入系统局部自由能密度,从而考虑多晶系统中晶界的重要作用;数值计算单晶和多晶 NiTi 形状记忆合金在单轴机械载荷作用下微结构的动态演化过程和宏观力学行为,揭示该类材料力学行为的本征应变率敏感性的微观机制。

1 相场模型及本构关系

建立 NiTi 形状记忆合金外载荷作用下微结构演化行为的相场理论模型,通过引入一组时空连续的标量场 $\varphi(r, t)$ 来表征材料晶体几何结构特征和物理性质。通常 φ 被称为序参量或场变量,是关于空间位

置和时间的函数。为了描述材料在热-机环境中微结构的动态演化和力学响应, 用序参量 $\varphi_i (0 \leq \varphi_i \leq 1)$ 来表示 NiTi 形状记忆合金微观组织结构的组成物(奥氏体、马氏体等), 构造恰当的自由能 F 来描述马氏体相变过程中微结构的演化。在纳米晶 NiTi 形状记忆合金数值计算系统中, 总的自由能可以表示为系统自由能密度 ψ 的体积积分。系统的自由能密度主要由 3 部分组成, 即局部自由能密度 ψ_{local} 、梯度能密度 ψ_{grad} 和弹性能密度 ψ_{el} , 具体表达式为:

$$F = \int_V \psi dV = \int_V (\psi_{\text{local}} + \psi_{\text{grad}} + \psi_{\text{el}}) dV \quad (1)$$

1.1 局部自由能

NiTi 形状记忆合金中发生马氏体相变的热力学驱动力来自系统自由能的降低, 即奥氏体相与马氏体相之间的自由能之差为马氏体相变提供了驱动力。多晶材料中存在相变惰性区域^[17-19], 因此设计 NiTi 多晶形状记忆合金的局部自由能由相变活跃区(晶粒内部)能量密度 ψ_0 和相变惰性区(晶界区域)能量密度 ψ_{gb} 组成, 即:

$$\psi_{\text{local}}(T, \varphi) = \psi_0 + \psi_{\text{gb}} \quad (2)$$

系统中相变活性区的局部自由能通常被相关的热力学或物理变量来表示, 如过冷度 ΔT 和相变潜热 Q 。参考 Landau 型局部自由能密度表达形式^[20-22], 采用二-三-四-四阶多项式来表征 NiTi 形状记忆合金相变活性区局部自由能:

$$\psi_0 = \frac{1}{2}A \sum_{i=1}^n \varphi_i^2 - \frac{1}{3}B \sum_{i=1}^n \varphi_i^3 + \frac{1}{4}C \sum_{i=1}^n \varphi_i^4 + \frac{1}{4}D \left(\sum_{i=1}^n \varphi_i^2 \right)^2 \quad (3)$$

式中: A 、 B 、 C 和 D 为温度相关的 Landau 系数。当序参量的值为 0, 即 $\varphi_i = 0 (i = 1, 2, \dots, 6)$ 时, 材料的微结构为奥氏体相; 当序参量的值为 1, 即 $\varphi_i = 1 (i = 1, 2, \dots, 6)$ 时, 材料的微结构为马氏体相, φ_i 表示系统中出现了第 i 个马氏体变体。

为了使得相场模型在不同的条件(温度或应力)下形成稳定或者亚稳定的奥氏体相或马氏体相, Landau 系数 A 、 B 、 C 和 D 的取值并非任意的, 需要满足以下条件:

$$\begin{cases} \psi_0(1, T) = A/2 - B/3 + C/4 + D/4 = \Delta G \\ \psi'_0(1, T) = A - B + C + D = 0 \\ \psi''_0(1, T) = A - 2B + 3C + 3D > 0 \\ \psi'_0(0, T) = A > 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} B = 3A - 12\Delta G \\ C = A - 6\Delta G \\ D = A - 6\Delta G \end{cases} \quad (4)$$

式中: $\Delta G = Q(T - T_0)/T$ ^[20] 为奥氏体相与马氏体相自由能之差, Q 和 T_0 分别为相变潜热和等效温度。系数 A 与温度相关的能量势垒 ΔG^* 正相关, 参考文献^[23-24], 本文中 Landau 系数 A 设置为:

$$A = 32 \Delta G^* \quad (5)$$

由此可以看出, 能量势垒直接决定了模拟系统局部自由能密度, 决定着系统在外载荷作用下能量的演化形式。根据现有研究^[25-26] 设计能量势垒:

$$\Delta G^* = \begin{cases} 0.01(T_0 - T)Q/32 & T < T_0 \\ [0.8 + 0.04(T - T_0)]Q/32 & T \geq T_0 \end{cases} \quad (6)$$

此方程中, 能量势垒的构造主要考虑 3 个方面: (1) 在等效温度以下(即 $T < T_0$), 当 $\varphi = 1$ 时, 必须使局部自由能函数取得极小值, 即在低温下必须确保马氏体相能够稳定存在; (2) 等效温度以下, 为了使仅温度作用下的马氏体相变能够发生, 奥氏体相必须处于亚稳态; (3) 为了描述 NiTi 形状记忆合金在拟实热-机环境中能量的连续演化, 低温下的能量势垒依然是温度相关的函数。由此, 相变活性区局部自由能函数被建立。

多晶材料中晶界对材料力学性能的影响明显, 因此为了更准确地计算材料热力学环境下的微观相变行为, 需要对晶界的属性加以区分。通过对晶界属性的深入了解^[27-29], 方程 (2) 中的晶界能密度项 ψ_{gb} 可以表示为:

$$\psi_{\text{gb}} = \frac{1}{2} k E_0 \sum_{i=1}^n \varphi_i^2 \quad (7)$$

式中: k 为额外晶界能量势垒系数, 在晶粒内部被设置为零; E_0 为典型弹性应变能, 与材料的剪切模量 μ 和典型无应力转变应变 ε_0 相关, $E_0 = \mu \varepsilon_0^2$ 。晶界处的能量势垒更高, 因而不易发生相变现象^[18,24-25]。为此, 采用与文献^[30]类似的关于序参量的二次函数作为晶界能密度的数学表达式。在选取恰当的能量系数后, $k=5$, 这个二次函数可以确保晶界能密度始终高于晶粒内部的自由能密度, 如图 1 所示。

1.2 梯度能密度

为了描述材料微结构演化过程中相或变体之间的非尖锐界面, 场变量相关的梯度能密度 ψ_{grad} 被引入到相场模型中, 通常采用如下表达式:

$$\psi_{\text{grad}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \beta_{ij}(k) \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_j} \quad (8)$$

式中: 爱因斯坦求和约定仅用于指标 i 和 j ; $\beta_{ij}(k)$ 为半正定梯度能系数张量的分量。在可以捕获相变和微结构演化的基本物理效应情况下, 为了降低数值模拟的复杂程度, 假设梯度能密度是各向同性的, 即 $\beta_{ij}(k) = \beta \delta_{ij}$, 方程 (8) 可简化为:

$$\psi_{\text{grad}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \beta |\nabla \varphi_k|^2 \quad (9)$$

1.3 应变能密度及应力-应变本构关系

应变能是材料相变过程中储存的变形能, 是微观结构形貌和热力学行为的重要驱动力, 其产生的物理机制是纳米材料晶体点阵在相变过程中引起的晶格失配。应变能密度可以表示为^[31]:

$$\psi_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^{\text{el}} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{\text{el}} \varepsilon_{kl}^{\text{el}} \quad (10)$$

式中: σ_{ij} 、 C_{ijkl} 和 $\varepsilon_{ij}^{\text{el}}$ 分别为柯西应力张量的分量、弹性张量的分量和弹性应变张量的分量。弹性应变表示为总应变 ε_{ij} 减去相变应变 ε_{ij}^* , 即:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{el}} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ij} - \sum_p \varepsilon_{ij}^{(0)}(p) \varphi_p^2 \quad (11)$$

式中: $\varepsilon_{ij}^{(0)}(p)$ 为马氏体变体 p 所对应的相变应变张量的分量。

在连续介质热力学框架内, 将应力张量分量表示为系统总自由能密度对应变张量分量的导数:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (12)$$

将系统自由能密度中相关局部自由能、梯度能以及应变能密度表达式代入式 (12), 可得应力-应变关系:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \left(\varepsilon_{kl} - \sum_p \varepsilon_{kl}^{(0)}(p) \varphi_p^2 \right) \quad (13)$$

式 (13) 中由不同马氏体变体的相变应变构成了应力-应变关系中的非线性部分, 在机械载荷作用下, 由应力诱导的马氏体变体逐渐形成并进行空间演化, 这导致了 NiTi 合金在宏观上的超弹性应力-应变回线。马氏体变体在空间上的演化速度与外载速率的竞争关系将导致材料力学行为的本征应变率依赖性, 这一应变率相关性是由材料自身的晶体微结构相变特性决定的, 并非是由绝热升温导致的, 因此称为本征应变率相关性。这一相关性在中低应变率下可更好地加以体现。

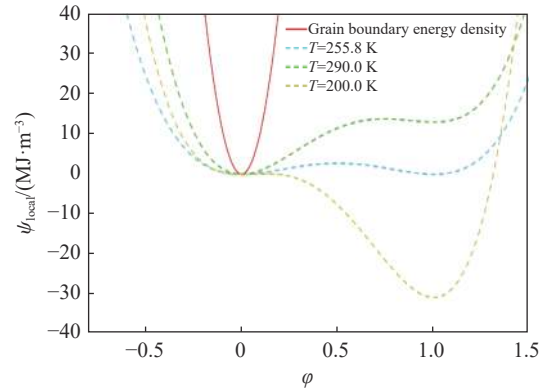


图 1 NiTi 形状记忆合金局部自由能密度与序参数的关系

Fig. 1 Relationship between local free energy density and order parameter of NiTi shape memory alloy

此外, 在多晶材料模拟过程中为了计算全局坐标系下的转变应变, 旋转张量分量 $R_{ij}(\theta)$ 被用来表示局部坐标和全局坐标之间的关系。根据坐标转换规则, 弹性应变张量和弹性张量可表示为多晶材料模拟过程中为了计算全局坐标系下的转变应变。根据坐标转换规则, 弹性应变张量分量和弹性张量分量可分别表示为^[32-33]:

$$\varepsilon_{ij}^G = R_{ik}(\theta)R_{jl}(\theta)\varepsilon_{kl}^L, \quad C_{ijkl}^G = R_{ip}(\theta)R_{jq}(\theta)R_{kr}(\theta)R_{ls}(\theta)C_{pqrs}^L \quad (14)$$

式中: 上标 G 和 L 分别代表全局和局部坐标系下的量。旋转张量分量 $R_{ij}(\theta)$ 通常被表示为:

$$R_{ij}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (15)$$

式中: θ 为多晶材料中每个晶粒的取向角。

1.4 相场动力学方程

相场数值分析描述了模拟系统中自由能的动态最小化过程, 场变量的连续演化由时间相关的 Ginzburg-Landau 方程控制, 该方程是基于场变量变化率与热力学驱动力成正比假设的随机相场动力学方程, 即:

$$\frac{\partial \varphi_i(x, t)}{\partial t} = -L_{ij} \frac{\delta F}{\delta \varphi_j(x, t)} = L_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_{j,k}} \right) - \frac{\partial \psi}{\partial \varphi_j} \right] \quad (16)$$

式中: L_{ij} 为动力学系数矩阵分量。简便起见, 将其简化为对角矩阵, 即:

$$L_{ij} = L\delta_{ij} \quad (17)$$

将式 (1)~(3)、(7)、(9)~(10) 和 (17) 代入式 (16), 可得:

$$\frac{1}{L} \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \beta \nabla^2 \varphi_i - \left[(A + kE_0)\varphi_i - B\varphi_i^2 + C\varphi_i^3 + D\varphi_i \left(\sum_{j=1}^n \varphi_j^2 \right) \right] + 2\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}^{(0)}(t)\varphi_i \quad (18)$$

采用有限元方法对式 (18) 进行数值求解, 将 Ginzburg-Landau 动力学方程和力学平衡方程作为基本方程, 数值求解获得材料在力学边界条件下的位移和相场信息。

1.5 数值计算参数

为研究 NiTi 单晶、纳米多晶在机载荷作用下的微结构演化和力学响应, 探索奥氏体 B2 相向马氏体 B19' 相的微观转变机理, 给出研究中所用到的材料和相场模型参数。在三维空间中, NiTi 形状记忆合金中马氏体相变过程中存在 12 个不同的 B19' 点阵对应变体, 即方程 (11) 中的相变应变张量分量 $\varepsilon_{ij}^{(p)}$ 存在 12 个不同的分量, 相变应变是由母相奥氏体和生成相马氏体晶体点阵参数的不匹配决定的。基于晶体点阵的对称性, 二维平面上对应于 B19' 变体的相变应变张量为:

$$\varepsilon_1^{(0)} = \begin{pmatrix} \alpha & \omega \\ \omega & \delta \end{pmatrix}, \varepsilon_2^{(0)} = \begin{pmatrix} \alpha & -\omega \\ -\omega & \delta \end{pmatrix}, \varepsilon_3^{(0)} = \begin{pmatrix} \delta & \omega \\ \omega & \alpha \end{pmatrix}, \varepsilon_4^{(0)} = \begin{pmatrix} \delta & -\omega \\ -\omega & \alpha \end{pmatrix}, \varepsilon_5^{(0)} = \begin{pmatrix} \delta & \rho \\ \rho & \delta \end{pmatrix}, \varepsilon_6^{(0)} = \begin{pmatrix} \delta & -\rho \\ -\rho & \delta \end{pmatrix} \quad (19)$$

式中: $\alpha = -0.0437$, $\delta = 0.0243$, $\omega = -0.0427$, $\rho = 0.058$ 。

本研究中用到的其他相场模型参数分别为: 相变潜热 $Q=110 \text{ MJ/m}^3$ ^[22]; 晶界能系数 $k=5$; 典型应变能密度 $E_0=440.3 \text{ MJ/m}^3$; 弹性常数 $C_{11}=183 \text{ GPa}$, $C_{12}=146 \text{ GPa}$, $C_{44}=46 \text{ GPa}$ ^[34]; 动力学系数 $L=2 \text{ m}^3/(\text{J}\cdot\text{s})$ ^[35]; 梯度能系数 $\beta = 1 \times 10^{-8} \text{ J/m}^{[19]}$ 。

本研究中 NiTi 形状记忆合金的 4 个临界温度分别设置为^[36]: 马氏体开始温度 $T_{M,s}=251.3 \text{ K}$, 马氏体完成温度 $T_{M,f}=213 \text{ K}$, 奥氏体开始温度 $T_{A,s}=260.3 \text{ K}$, 奥氏体完成温度 $T_{A,f}=268.5 \text{ K}$; 相平衡温度 $T_0=(T_{M,s}+T_{A,s})/2=255.8 \text{ K}$ 。

2 数值计算及结果讨论

采用建立的相场动力学模型来研究 NiTi 形状记忆合金单晶、纳米多晶动态加载过程中微结构的演化和宏观应力-应变响应。如图 2(a) 所示, 对数值计算模型的左边界约束水平方向的位移, 即 $u_x=0$, 左上

角节点施加固定, 右边界施加随时间线性变化的位移载荷, 如图 2(b) 所示。最大拉伸应变为 6%, 即 $\varepsilon_{\max}=6\%$, 应变率 $\dot{\varepsilon}=15 \text{ s}^{-1}$, 系统的环境温度为 290 K。

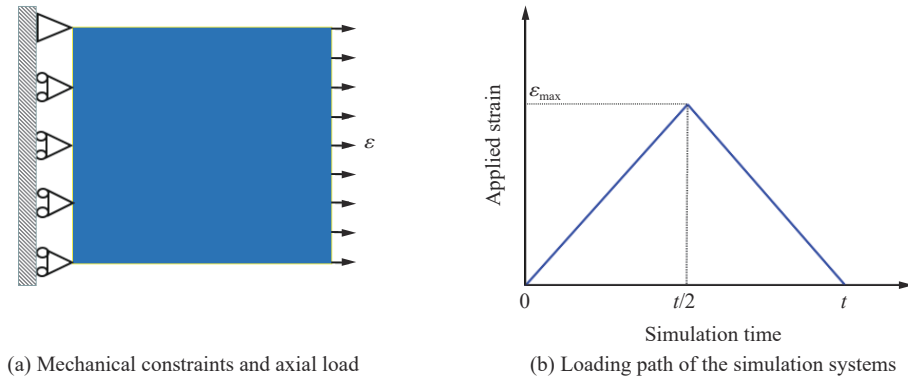


图 2 数值计算边界条件及外加载荷历程

Fig. 2 Boundary conditions and applied load history of the simulations

2.1 单晶 NiTi 合金超弹性行为

NiTi 形状记忆合金的超弹性行为源于单晶水平上的马氏体相变, 对其应力诱导的微观相变行为进行数值研究。建立了几何尺寸为 $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ 的二维(2D)单晶 NiTi 形状记忆合金有限元模型, 共包含 28800 个平面三角形单元。为了尽可能全面地捕获 NiTi 合金在动态加载过程中的相变行为, 对模型的上下和左右边界施加序参量 φ_i 的周期性边界条件。

图 3 为 NiTi 单晶形状记忆合金单轴加载-卸载过程的应力-应变响应, 图 4 为对应于应力-应变曲线上点处的微结构形态。从图 3 可以看到, 加载过程可近似分为 3 个阶段: 初期近似线弹性阶段(OA)、中期应力平台(AC)阶段和末期近似线弹性阶段(CD)。在 OA 阶段, 序参量逐渐偏移 0, 数值计算系统能量开始发生变化, 加载到点 A 时, 奥氏体组织完全消失, 奥氏体向马氏体的转变开始, 点 A 处微结构如图 4 中点 A 所示。马氏体相变主要发生在应力平台(AC)阶段, 在点 B 时形成了马氏体驱前体如图 4 中点 B 所示。当加载到点 C 时序参量 φ 接近 1, 形成稳定的马氏体, 如图 4 中点 C 所示, 相变完成。加载末期(CD 段), 应力-应变曲线呈线性, 材料的

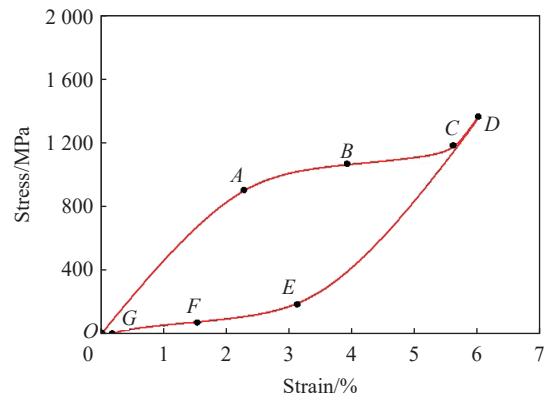


图 3 单晶 NiTi 合金 290 K 环境温度下
单轴拉伸-卸载过程的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curve of monocrystal NiTi shape memory alloy during tension-unloading at 290 K

的微结构不发生变化。加载完成后以相同的应变率进行卸载, 卸载过程应力-应变响应出现应力迟滞现象, 加载-卸载过程应力-应变曲线形成一个环。卸载完成后材料内部保留了 0.11% 的残余应变, 材料未能完全恢复变形, 原因是应变率过大, 材料微结构来不及完全演化。但卸载完成后材料恢复到奥氏体结构, 仅有极少数材料点处的序参量不为 0, 但非常接近于 0 (小于 0.05)。卸载过程中材料发生逆马氏体相变, 序参量 φ 逐渐从 1 转向 0, 马氏体结构逐渐褪去, 随后奥氏体结构开始形核并逐渐趋于稳定, 微结构的演化如图 4 中点 D~G 所示。从加载-卸载过程微结构的演化(见图 4)可以观察到, 单晶水平上的马氏体相变是均匀的, 加载过程马氏体的形核以及卸载过程中奥氏体的形核是在整个单晶区域内同时进行的。此处需要说明, 本算例中采用了理想单晶假设, 即晶体中不存在材料缺陷或热扰动源, 因而无法观察到计算域内出现的马氏体变体形核以及相界扩展现象。一般来说, 在这种理想单晶假设下的相场计

算会得到均匀分布的序参量, 并且序参量会随着加载增大而从 0 到 1 连续演化, 类似的相场计算结果此前也有报道^[37]。这一点不同于随后所考察的多晶问题, 在多晶问题中, 晶界在一定程度上起到了类似材料缺陷的作用, 可诱发马氏体变体在其附近形核生长。

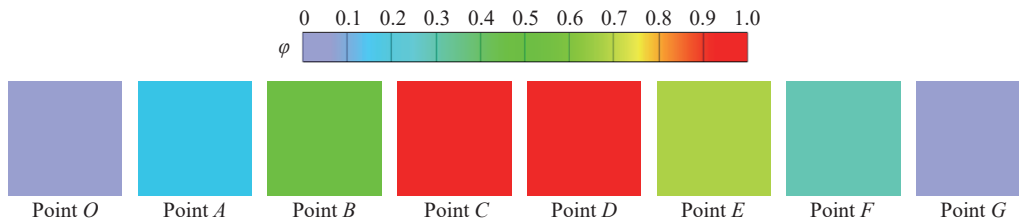


图 4 对应于图 3 中应力-应变曲线上关键点处的微结构, 图中不同颜色代表不同的微结构形态

Fig. 4 Microstructures corresponding to the representative points of the stress-strain curve in Fig. 3, and different colors represent different microstructural morphologies

单晶 NiTi 形状记忆合金超弹性动态拉伸加载-卸载过程, 应力-应变响应与准静态加载-卸载过程^[38]相似, 都出现了线性和应力平台变化阶段, 且卸载过程出现应力滞后。但与准静态加载过程不同的是, 动态卸载完成过程中逆马氏体相变未转化完全而使得卸载完成后材料内部残留了少量的应变。此外, 动态加载过程中材料微观相变更加激烈, 马氏体相变开始应力和结束应力都更大^[38-39], 应力-应变曲线具有较大的滞回环, 即超弹性变形能力强。

2.2 纳米晶 NiTi 合金超弹性行为

为了研究纳米多晶 NiTi 形状记忆合金在超弹性动态加载过程中微结构的演化和宏观应力-应变响应, 建立了如图 5 所示晶粒尺寸为 60 nm 的 NiTi 多晶几何模型, 每个晶粒的取向角 θ 在 $0^\circ \sim 45^\circ$ 随机设置, 晶界厚度设置为 4 nm。对纳米多晶动态加载过程中加载方式和应变率与 2.1 节中对 NiTi 单晶的加载过程完全相同, 环境温度设置为 290 K。为了消除边界对相变过程的影响, 在 NiTi 多晶几何模型的 4 个边界上分别施加周期性边界条件, 如图 5 所示。

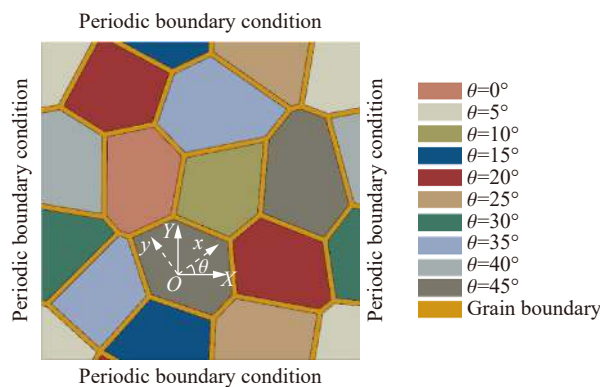


图 5 晶粒尺寸为 60 nm 的多晶 NiTi 形状记忆合金有限元模型

Fig. 5 A finite element model of the polycrystalline NiTi shape memory alloy with the grain size of 60 nm

图 6~7 为纳米晶 NiTi 形状记忆合金动态加载过程的相场数值计算结果, 图 6 为加载-卸载过程应力-应变响应, 图 7 为对应于应力-应变曲线上关键点处的微结构形态。初始加载阶段(图 6, OA 段), 材料应力-应变响应近似线性, 数值计算模型中代表材料微结构的序参量 ϕ 开始偏离 0, 奥氏体结构逐渐消失。加载到点 A 时, 数值计算系统中部分材料点处序参量接近于 1(图 7 中的点 A), 应力诱导的马氏体相变开始发生, 马氏体在容易产生局部应力集中的位置(晶界交汇处或施加载荷的边界)形核, 点 A 对应的相变临界应力 $\sigma_1=796$ MPa。这一临界应力通常略高于实际形状记忆合金中应力诱导马氏体相变的临

界应力, 因为实际材料内部往往存在有助于微结构形核的缺陷, 如位错、微观孔洞等。AC 段发生马氏体相变, 准静态加载过程中点 C 所对应的应力 σ_2 (1.04 GPa) 通常称为相变完成应力, 然而动态加载到点 C 时, 从应力-应变曲线上观察到应力平台阶段结束, 但从微结构的演化可以看到纳米多晶系统中马氏体相变还未完成(见图 7 中的点 C)。加载过程中应力平台产生的原因是: 当外加应力达到某一临界值时, 形状记忆合金材料的微结构开始发生爆发式转变, 在几十纳秒内就可以从体心立方奥氏体结构(B2 相)转变为单斜马氏体结构(B19'相), 在这极短时间内外加应力的变化很小, 但相变过程产生了较大的局部内应变, 从而导致宏观应力-应变曲线表现出应力平台。动态加载过程中加载速率与材料相变之间存在一定竞争关系, 导致了应力平台结束时材料中晶界附近还存在非马氏体结构, 如图 7 中点 C 黑色虚线区域所示, 直到加载完成(点 D)才完全转变为马氏体结构, 如图 7 中点 D 所示。

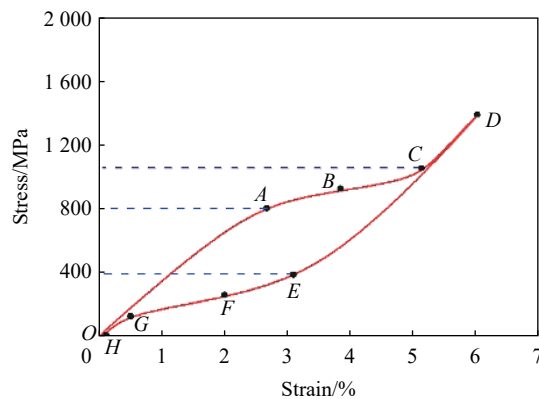


图 6 晶粒尺寸为 60 nm 的 NiTi 多晶形状记忆合金 290 K 环境温度下单轴拉伸-卸载过程的应力-应变响应

Fig. 6 Stress-strain response of the NiTi polycrystalline shape memory alloy with the grain size of 60 nm during tension-unloading at 290 K

卸载过程材料的应力-应变响应也表现出与加载过程相似的 3 个阶段。由图 7 中点 E~G 可以观察到, 当外加载荷卸载到达点 E 时, 材料晶界附近开始出现奥氏体结构, 表明马氏体到奥氏体的逆相变开始发生, 马氏体逐渐收缩成带状结构, 奥氏体逐渐在晶界附近形核并向周围扩展。因此, 在纳米晶 NiTi 形状记忆合金超弹性卸载过程中, 逆马氏体相变是通过晶粒内马氏体结构的收缩-减少以及奥氏体结构的形核-扩展来实现的。然而, 如图 7 中点 H 所示, 在卸载完成时刻, 系统中有个别区域序参量 φ 的数值尚未完全达到 0, 即个别区域的奥氏体相变过程并未百分之百结束, 导致此刻材料整体具有 0.027% 的残余应变, 这主要是由于卸载速率略高于微结构演化速度所致。此外, 加载-卸载过程的应力-应变曲线形成的滞回环面积较小, 相较于单晶材料来说, 多晶 NiTi 合金的吸能性能较弱。

纳米晶 NiTi 形状记忆合金在奥氏体完成温度以上动态加载的相场计算表明, 应力诱导马氏体相变过程中材料微结构转变速率与外部加载速率存在一定的相互作用。动态加载过程中 NiTi 多晶系统内自由能迅速升高, 驱动了立方奥氏体结构向单斜马氏体结构转变, 但加载速率过高时, 奥氏体-马氏体界面前沿能量聚集, 增大了马氏体界面的扩展阻力, 提高了相变开始应力。卸载过程的逆马氏体相变也存在相同的微观机制, 因而卸载完成后系统中出现了残余应变。

为了便于比较分析, 将数值计算获得的单晶和多晶 NiTi 合金动态加载过程中应力-应变响应和 Elibol 等^[40] 的 NiTi 形状记忆合金超弹性实验研究结果显示在图 8 中。计算设置与实验条件保持一致: 平均晶粒尺寸为 45 μm , 加载应变为 5%, 应变率为 20 s^{-1} 。从图 8 中可以观察到: (1) 相同应变率下, 单晶系统的正、逆马氏体相变开始应力和完成应力均高于多晶系统, 表明晶界对晶粒内部的约束作用降低了马氏体形核的临界应力; (2) 单晶系统应力-应变曲线滞回环面积更大, 表明相同条件下单晶 NiTi 合金具有更优的吸能性能; (3) 多晶 NiTi 合金的动态加载过程的数值模拟结果与实验结果的趋势吻合良好, 这也验证了相场模型的有效性。

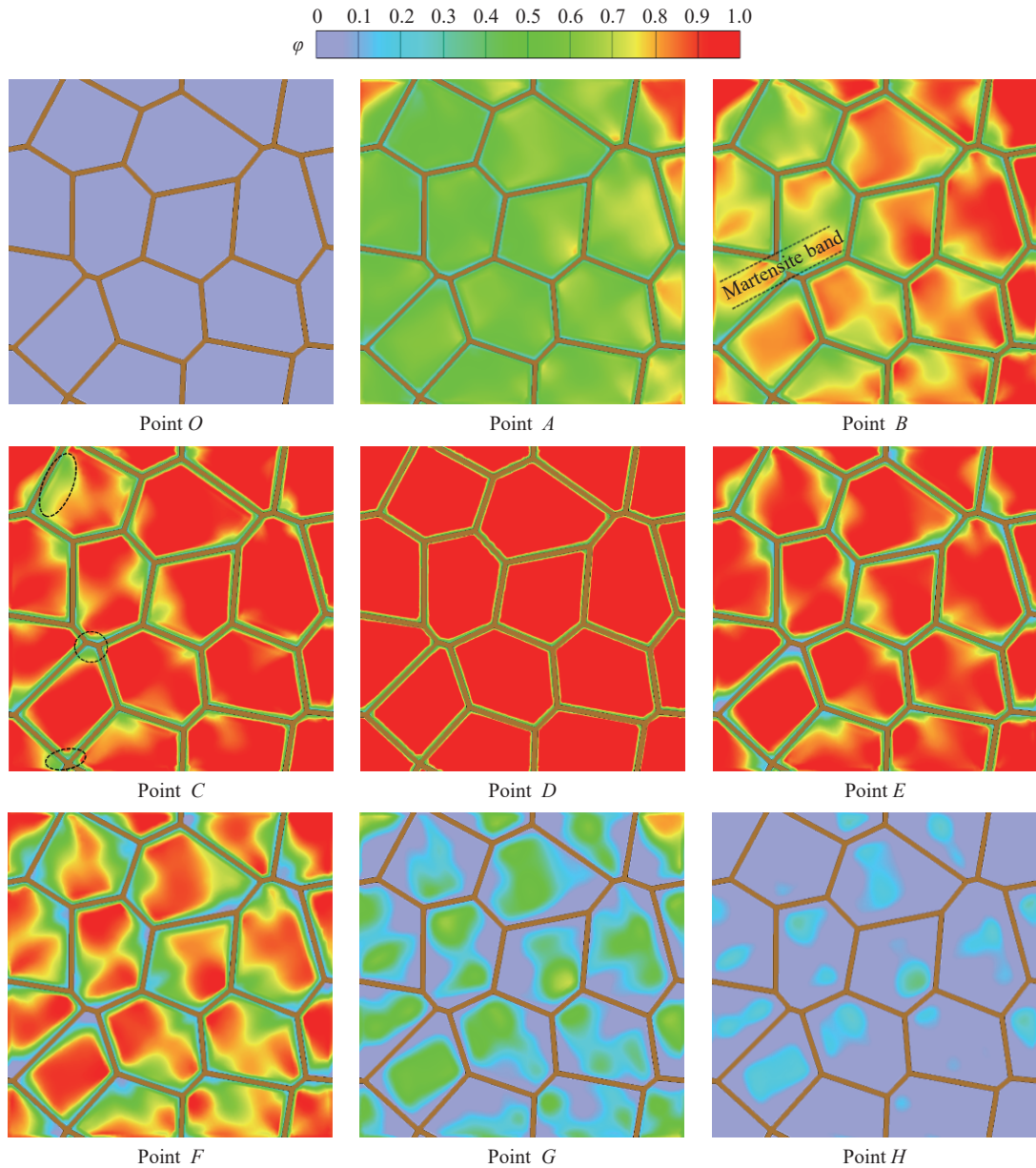


图 7 对应于图 6 中应力-应变曲线上关键点处的微结构云图

Fig. 7 Microstructural morphologies corresponding to the representative points of the stress-strain curve in Fig.6

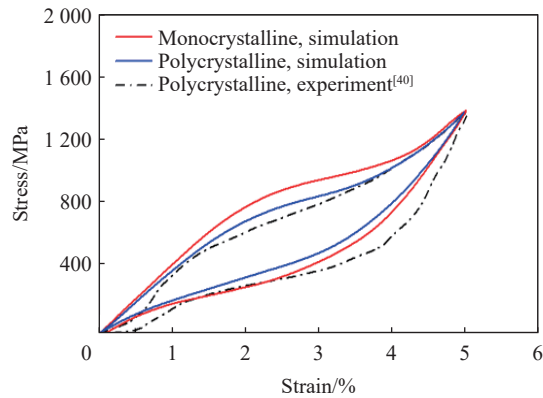


图 8 NiTi 单晶、多晶系统在 20 s^{-1} 应变率下的应力-应变响应

Fig. 8 Stress-strain curves of NiTi monocrystalline and polycrystalline at the strain rate of 20 s^{-1}

为了研究 NiTi 合金超弹性变形的应变率效应, 模拟了晶粒尺寸为 60 nm 的多晶系统在 $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 应变率下加载-卸载过程的应力-应变响应(见图 9(a)), 并与 Ahadi 等^[9] 的实验结果(见图 9(b))进行对比。数值计算结果表明, 在纳米晶 NiTi 多晶系统中, 应力-应变响应与应变率之间存在明显的相关性。可以观察到, 随着应变速率的升高, 奥氏体相到马氏体相的转变应力升高。较高的应变率会使正向和逆向马氏体相变的开始应力升高, 从而导致应力滞后回环面积的变化。由图 10 点 A 处微结构图可以看到, 以 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 的应变率加载到点 A 时多晶系统中形成明显的带状马氏体结构, 并随着加载的进行迅

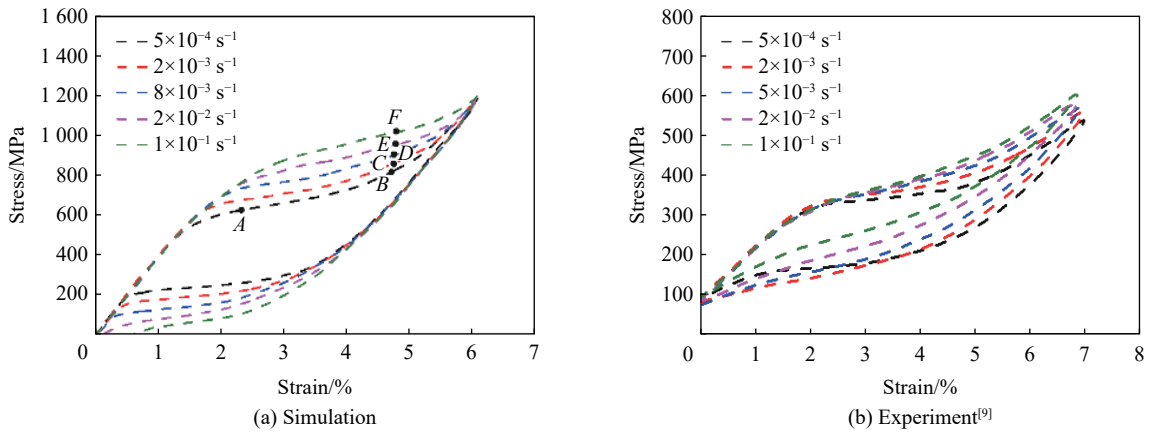


图 9 纳米晶 NiTi 多晶系统在不同应变率下的应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of NiTi polycrystalline system at different strain rates

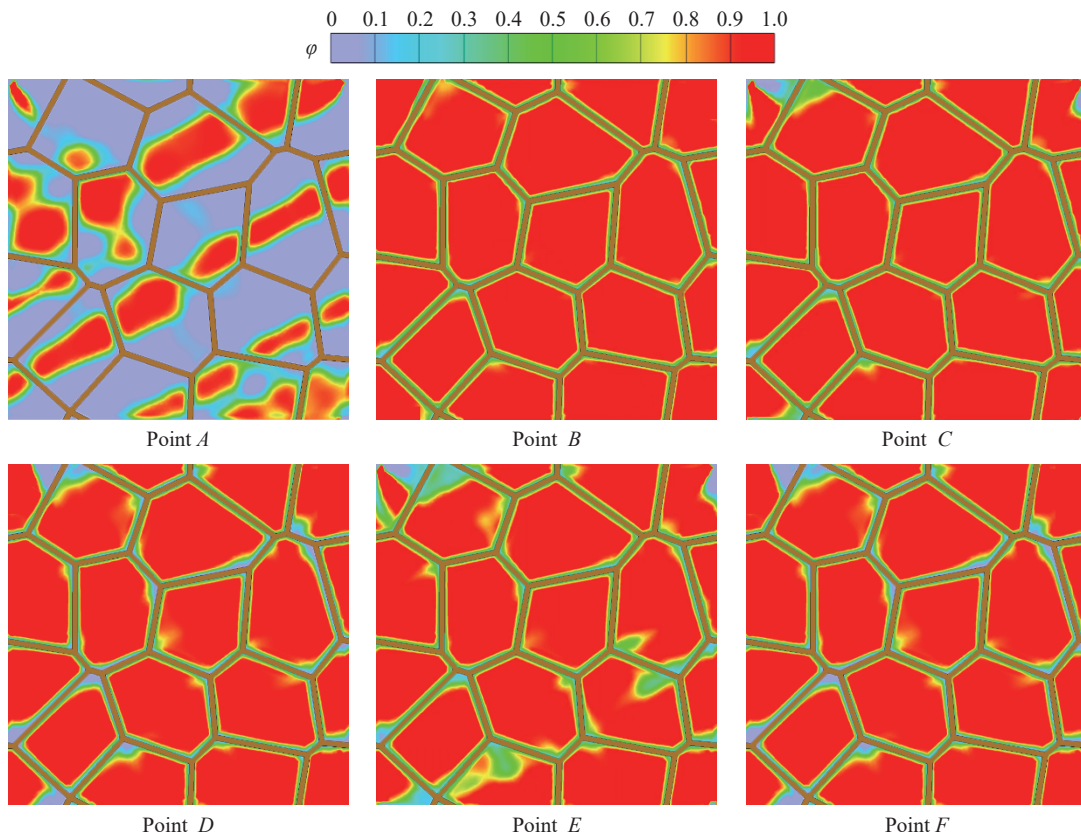


图 10 对应于图 9(a) 中应力-应变曲线上关键点处的微结构形态

Fig. 10 Microstructure morphologies corresponding to the representative points on the stress-strain curves in Fig. 9(a)

速向相邻的晶粒扩展。当外加应变达到 4.7%(点 B) 时, NiTi 合金中的马氏体相变完成, 多晶系统中奥氏体结构完全消失了。然而, 随着应变率的增加, 加载到 4.7% 应变时 NiTi 多晶系统中奥氏体的含量逐渐增加, 如图 10 中点 $B \sim F$ 所示。在较低应变率下多晶 NiTi 形状记忆合金奥氏体到马氏体的转变是通过马氏体带的空间扩展来实现的。在相变初期相邻晶粒内部产生马氏体变体, 马氏体畴可穿过晶界在空间内形成均匀分布的马氏体条带。随着载荷的增加马氏体条带向周围扩展, 最终完成多晶系统从奥氏体相到马氏体相的转变。而在较高应变率作用下, 材料内马氏体转变速度相对于加载速度产生滞后, 因而在相同应力水平下材料内的大部分晶粒中未发生大面积马氏体相变, 难以形成广泛分布的马氏体条带状结构。只有当载荷进一步提升后, 在晶界交汇处由于应力集中导致马氏体变体在附近形核并扩展, 直至马氏体相变完成。因此随着应变率的提高 NiTi 多晶系统的临界相变应力增大, 且马氏体形核位置较分散, 难以形成明显的马氏体条带畴结构。数值计算结果与实验结果^[9,41]在趋势上吻合良好。

3 结 论

以 Ginzburg-Landau 动力学控制方程为基础, 通过在系统局部自由能密度中引入晶界能项, 建立了非等温的纳米晶 NiTi 形状记忆合金相场模型, 研究了单晶和多晶 NiTi 形状记忆合金在机械外载作用下微结构的演化特征和宏观应力-应变响应, 获得的主要结论如下。

(1) 单晶 NiTi 形状记忆合金系统内应力诱导的马氏体相变是通过整体立方奥氏体结构向马氏体结构的转变而实现的, 未形成奥氏体-马氏体界面; 而多晶系统中微结构演化通过局部马氏体带的形成-扩展来实现, 通过马氏体-奥氏体界面的向奥氏体结构区域的推移来完成相变。

(2) 相同外载过程中, NiTi 单晶系统的宏观应力-应变曲线具有更大的滞回环面积, 拥有更优的超弹性变形能力; 多晶系统卸载过程中奥氏体结构首先形成于晶界附近, 并通过奥氏体-马氏体界面向马氏体畴结构区域的推移来完成逆马氏体相变。

(3) 在中低应变率下纳米晶 NiTi 形状记忆合金应力-应变关系表现出较明显的应变率相关性, 随着应变率的增高, 正、逆马氏体相变的开始和完成应力也随之增大, 卸载完成后材料内还保留一定的残余应变。这一应变率相关性主要源于相场模型中外加载荷速率与马氏体空间演化速度的相互竞争关系。

参考文献:

- [1] BIL C, MASSEY K, ABDULLAH E J. Wing morphing control with shape memory alloy actuators [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2013, 24(7): 879–898. DOI: 10.1177/1045389X12471866.
- [2] HARTL D J, LAGOUDAS D C. Aerospace applications of shape memory alloys [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers: Journal of Aerospace Engineering*, 2007, 221(4): 535–552. DOI: 10.1243/09544100JAERO211.
- [3] KAHN H, HUFF M A, HEUER A H. The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1998, 8(3): 213–221. DOI: 10.1088/0960-1317/8/3/007.
- [4] PETRINI L, MIGLIAVACCA F. Biomedical applications of shape memory alloys [J]. *Journal of Metallurgy*, 2011, 2011: 501483. DOI: 10.1155/2011/501483.
- [5] MACHADO L G, SAVI M A. Medical applications of shape memory alloys [J]. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 2003, 36(6): 683–691. DOI: 10.1590/s0100-879x2003000600001.
- [6] STOECKEL D, YU W. Superelastic Ni-Ti wire [J]. *Wire Journal International*, 1991, 24(3): 45–50.
- [7] CHEN W W, WU Q P, KANG J H, et al. Compressive superelastic behavior of a NiTi shape memory alloy at strain rates of $0.001\text{--}750\text{ s}^{-1}$ [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2001, 38(50/51): 8989–8998. DOI: 10.1016/S0020-7683(01)00165-2.
- [8] DAYANANDA G N, RAO M S. Effect of strain rate on properties of superelastic NiTi thin wires [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 486(1/2): 96–103. DOI: 10.1016/j.msea.2007.09.006.
- [9] AHADI A, SUN Q P. Effects of grain size on the rate-dependent thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi [J]. *Acta Materialia*, 2014, 76: 186–197. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.05.007.

- [10] KIM S, CHO M. A strain rate effect of Ni-Ti shape memory alloy wire [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(11R): 115801. DOI: 10.1143/JJAP.49.115801.
- [11] 王礼立. 高应变率下材料动态力学性能 [J]. *力学与实践*, 1982, 4(1): 9–19, 26. DOI: 10.6052/1000-0879-1982-002.
WANG L L. Dynamic mechanical properties of materials at high strain rates [J]. *Mechanics in Engineering*, 1982, 4(1): 9–19, 26. DOI: 10.6052/1000-0879-1982-002.
- [12] YANG Z L, WANG H, HUANG Y L, et al. Strain rate dependent mechanical response for monoclinic NiTi shape memory alloy: micromechanical decomposition and model validation via neutron diffraction [J]. *Materials & Design*, 2020, 191: 108656. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108656.
- [13] LIU S, LIN Y, HAN L Y, et al. Atomistic simulation of microstructure evolution of NiTi single crystals in bending deformation [J]. *Computational Materials Science*, 2021, 199: 110733. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110733.
- [14] SUN Y Z, LUO J, ZHU J M. Phase field study of the microstructure evolution and thermomechanical properties of polycrystalline shape memory alloys: grain size effect and rate effect [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 145: 252–262. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.01.014.
- [15] NEMAT-NASSER S, CHOI J Y, GUO W G, et al. High strain-rate, small strain response of a NiTi shape-memory alloy [J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2005, 127(1): 83–89. DOI: 10.1115/1.1839215.
- [16] JIANG D J, XIAO Y. Modelling on grain size dependent thermomechanical response of superelastic NiTi shape memory alloy [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2021, 210/211: 170–182. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2020.11.036.
- [17] AHLUWALIA R, QUEK S S, WU D T. Simulation of grain size effects in nanocrystalline shape memory alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(24): 244305. DOI: 10.1063/1.4923044.
- [18] XU B, KANG G Z, KAN Q H, et al. Phase field simulation on the cyclic degeneration of one-way shape memory effect of NiTi shape memory alloy single crystal [J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2020, 168: 105303. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2019.105303.
- [19] CISSÉ C, ZAEEM M A. A phase-field model for non-isothermal phase transformation and plasticity in polycrystalline yttria-stabilized tetragonal zirconia [J]. *Acta Materialia*, 2020, 191: 111–123. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.03.025.
- [20] ARTEMEV A, JIN Y, KHACHATURYAN A G. Three-dimensional phase field model of proper martensitic transformation [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(7): 1165–1177. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00021-0.
- [21] WANG Y U, JIN Y M, KHACHATURYAN A G. The effects of free surfaces on martensite microstructures: 3D phase field microelasticity simulation study [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(4): 1039–1050. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.10.037.
- [22] ZHONG Y, ZHU T. Phase-field modeling of martensitic microstructure in NiTi shape memory alloys [J]. *Acta Materialia*, 2014, 75: 337–347. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.04.013.
- [23] YEDDU H K, MALIK A, ÅGREN J, et al. Three-dimensional phase-field modeling of martensitic microstructure evolution in steels [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(4): 1538–1547. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.11.039.
- [24] CUI S S, WAN J F, RONG Y H, et al. Phase-field simulations of thermomechanical behavior of MnNi shape memory alloys using finite element method [J]. *Computational Materials Science*, 2017, 139: 285–294. DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.08.010.
- [25] CUI S S, WAN J F, ZUO X W, et al. Three-dimensional, non-isothermal phase-field modeling of thermally and stress-induced martensitic transformations in shape memory alloys [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2017, 109: 1–11. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2017.01.001.
- [26] MALIK A, YEDDU H K, AMBERG G, et al. Three dimensional elasto-plastic phase field simulation of martensitic transformation in polycrystal [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 556: 221–232. DOI: 10.1016/j.msea.2012.06.080.
- [27] MIKULA J, QUEK S S, JOSHI S P, et al. The role of bimodal grain size distribution in nanocrystalline shape memory alloys [J]. *Smart Materials and Structures*, 2018, 27(10): 105004. DOI: 10.1088/1361-665X/aada30.
- [28] ZHANG W, JIN Y M, KHACHATURYAN A G. Phase field microelasticity modeling of heterogeneous nucleation and growth in martensitic alloys [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(2): 565–574. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.08.050.
- [29] ZHU J M, LUO J, SUN Y Z. Phase field study of the grain size and temperature dependent mechanical responses of tetragonal zirconia polycrystals: a discussion of tension-compression asymmetry [J]. *Computational Materials Science*, 2020, 172: 109326. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109326.

- [30] HEO T W, CHEN L Q. Phase-field modeling of displacive phase transformations in elastically anisotropic and inhomogeneous polycrystals [J]. *Acta Materialia*, 2014, 76: 68–81. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.05.014.
- [31] CHEN L Q, WANG Y Z. The continuum field approach to modeling microstructural evolution [J]. *JOM*, 1996, 48(12): 13–18. DOI: 10.1007/BF03223259.
- [32] JIN Y M, ARTEMEV A, KHACHATURYAN A G. Three-dimensional phase field model of low-symmetry martensitic transformation in polycrystal: simulation of ζ'_2 martensite in AuCd alloys [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(12): 2309–2320. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00108-2.
- [33] YAMANAKA A, TAKAKI T, TOMITA Y. Elastoplastic phase-field simulation of martensitic transformation with plastic deformation in polycrystal [J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2010, 52(2): 245–250. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2009.09.020.
- [34] MAMIVAND M, ZAEEM M A, EL KADIRI H. Shape memory effect and pseudoelasticity behavior in tetragonal zirconia polycrystals: a phase field study [J]. *International Journal of Plasticity*, 2014, 60: 71–86. DOI: 10.1016/j.ijplas.2014.03.018.
- [35] THAMBURAJA P, ANAND L. Polycrystalline shape-memory materials: effect of crystallographic texture [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2001, 49(4): 709–737. DOI: 10.1016/S0022-5096(00)00061-2.
- [36] HATCHER N, KONTSEVOI O Y, FREEMAN A J. Role of elastic and shear stabilities in the martensitic transformation path of NiTi [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(14): 144203. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.144203.
- [37] XIE X, KANG G Z, KAN Q H, et al. Phase field modeling for cyclic phase transition of NiTi shape memory alloy single crystal with super-elasticity [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 143: 212–224. DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.11.017.
- [38] XI S B, SU Y. Phase field study of the microstructural dynamic evolution and mechanical response of NiTi shape memory alloy under mechanical loading [J]. *Materials*, 2021, 14(1): 183. DOI: 10.3390/MA14010183.
- [39] LIU Y, LI Y L, RAMESH K T, et al. High strain rate deformation of martensitic NiTi shape memory alloy [J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(1): 89–95. DOI: 10.1016/S1359-6462(99)00058-5.
- [40] ELIBOL C, WAGNER M F X. Strain rate effects on the localization of the stress-induced martensitic transformation in pseudoelastic NiTi under uniaxial tension, compression and compression-shear [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 643: 194–202. DOI: 10.1016/j.msea.2015.07.039.
- [41] XIAO Y, ZENG P, LEI L P, et al. Experimental investigation on rate dependence of thermomechanical response in superelastic NiTi shape memory alloy [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, 24(10): 3755–3760. DOI: 10.1007/s11665-015-1688-6.

(责任编辑 张凌云)