

NiTi 形状记忆合金分子动力学 模拟研究进展

邓玲丽, 高海根*, 赵相瑜

(攀枝花学院电气信息工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 分子动力学技术作为一种精确高效的原子尺度材料微观结构和组织研究方法, 在降低研发成本的同时, 对试验研究具有指导意义, 可在一定程度上弥补 NiTi 合金研究中因分析技术滞后而导致的试验数据不足和理论解释困难等问题。首先概述了 NiTi 合金的形状记忆效应和超弹性特性, 介绍了分子动力学的基本原理和模拟 NiTi 合金的常用势函数, 然后重点介绍了分子动力学模拟在研究 NiTi 合金力学行为和相变方面的应用现状, 包括晶粒尺寸、孔隙率、非晶相、Ni 含量等因素对其性能的影响, 凸显了分子动力学方法在研究 NiTi 形状记忆合金中的优势。使用分子动力学技术模拟不同参数对性能的影响, 可指导试验研究, 针对性地改进材料制备工艺, 提高材料的形状记忆效应、超弹性和耐磨损性等性能, 推动新型高性能 NiTi 合金材料的开发和应用。

关键词: NiTi 形状记忆合金; 力学行为; 相变; 分子动力学模拟

中图分类号: TB331.O344.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)03-0070-11

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.03.012

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
言
与
作
者
互
动
聊
科
研

Progress in molecular dynamics simulation of NiTi shape memory alloys

DENG Lingli, GAO Haigen*, ZHAO Xiangyu

(College of Electrical and Information Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Molecular dynamics (MD) serves as an indispensable tool for investigating the microstructure and organization of atomic-scale materials, providing invaluable guidance for experimental research while concurrently mitigating research costs. This technique effectively compensates for the paucity of experimental data and the intricacies of theoretical interpretation encountered in the study of NiTi alloys, which are constrained by the limitations of analytical technologies. This paper commenced by summarizing the shape memory effect and superelastic properties of NiTi alloys. Subsequently, the fundamental principles of molecular dynamics and the prevalent potential functions utilized for simulating NiTi alloys were delineated. The emphasis was placed on the application of MD simulation in the examination of the mechanical behavior and phase transitions of NiTi alloys. The influence of grain size, porosity, amorphous phase, and nickel content on the properties of NiTi shape memory alloys was elucidated, highlighting the advantages of MD methods in this research domain. The utilization of MD technology to simulate the impact of various parameters on material properties can facilitate experimental research, enhance the material preparation process, and bolster the shape memory effect, super elasticity, and wear resistance of the material. Consequently, this research endeavor facilitates the advancement and utilization of novel, high-performance NiTi alloy materials.

Key words: NiTi shape memory alloy, mechanical behavior, phase change, molecular dynamics

收稿日期: 2024-08-22

作者简介: 邓玲丽, 2000 年出生, 女, 四川攀枝花人, 硕士研究生, 主要研究方向为先进材料和材料计算, E-mail: 18281211261@163.com; *通讯作者: 高海根, 1983 年出生, 男, 安徽马鞍山人, 教授, 主要研究方向为先进材料、智能材料和材料计算, E-mail: gaohaigen@pzh.edu.cn。

0 引言

自从形状记忆合金(Shape memory alloy, SMA)被发现以来,其研究已经有近一个世纪的历史,这种材料对温度、光线等外部刺激有较强的感应,属于金属智能材料^[1]。NiTi 形状记忆合金最显著的特性是其形状记忆效应和超弹性行为^[2-3],其次,就是容易实现固态非晶化^[4]。1963年 BUEHLER W J等^[5]揭示了 NiTi SMA 内部的形状记忆效应, NiTi 合金因其卓越的机械特性、抗腐蚀能力、储氢能力、生物相容性和常温相变特性等优点而备受关注,并在生物医疗器械、航空航天领域、建筑领域和微机电系统中得到广泛应用^[6-7]。在生物医学领域, NiTi 合金具有优异的生物相容性和形状记忆效应,使其能够适应人体组织的变化,从而实现对患者骨骼和软组织的精确修复和调整,因此被用于制造植入物和矫形器^[8-10]。在航空航天领域, NiTi 合金能够在极端温度和压力下保持结构完整,被用于制造可变形的机翼和发动机部件^[11]。在机械工程领域, NiTi 合金能够根据外部刺激自动调整形状和尺寸,实现自动化控制和监测,被用于制造智能驱动器和传感器^[12-13]。

若要充分发挥 NiTi 合金的潜力,需深入了解其微观结构和相变机理,但因分析技术滞后导致这方面的研究进展缓慢。利用分子动力学模拟技术可弥

补上述不足,帮助科研人员探究材料微观结构与宏观性能的关系。例如,预测在不同合金成分下的相变温度、相变动力学以及相变过程中的微观结构演化,有助于理解 NiTi 合金在各种条件下的性能特点^[14-16];预估 NiTi 合金在各种环境下的力学性能,如其弹性模量、屈服强度和疲劳寿命等,对其在实际应用中的稳定性、可靠性进行预判^[17-19]。笔者概述了分子动力学在 NiTi 形状记忆合金领域的研究进展,并对其发展方向进行探索。

1 NiTi 形状记忆合金的基本特性

NiTi 形状记忆合金(SMA)的基本特性包括:形状记忆效应(Shape Memory Effect, SME)、超弹性(Superelasticity)、生物相容性、耐腐蚀性、耐磨性等。NiTi 合金的晶体结构主要分为 B2 相(高温奥氏体)和 B19'相(低温马氏体)^[20]。

在材料科学范畴,形状记忆和超弹性特性的根本原因在于 SMA 的无扩散固态马氏体相变。这一过程涉及 SMA 内部的微观奥氏体相和马氏体相在应力或温度的作用下发生相互转换^[21]。在低温环境中,马氏体相存在两种形态:非孪晶马氏体(也称为定向马氏体)和孪晶马氏体。孪晶马氏体是在无应力状态下,奥氏体通过降温直接形成的。由于孪晶结构能够自适应,这种相变也被称为自适应马氏体。其相图关系见图 1。

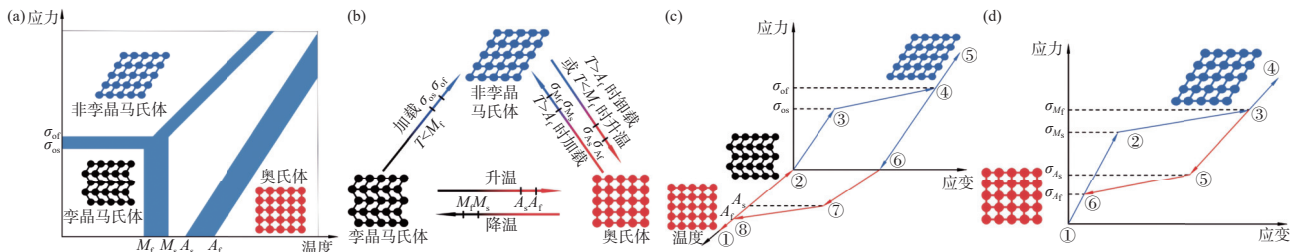


图 1 孪晶马氏体、非孪晶马氏体和奥氏体的(a)应力-温度相图,(b)相互转化关系,(c)OWSME 的应力-应变-温度响应,(d)超弹性的应力-应变响应^[21]

Fig. 1 Twinned martensite, non-twinned martensite and austenite: (a) Stress-temperature phase diagram, (b) the mutual transformation relationship, (c) stress-strain-temperature response diagram of OWSME, (d) stress-strain response diagram of superelasticity^[21]

奥氏体降温生成马氏体称为正相变,其中起始和结束温度分别用 M_s 和 M_f 表示,而逆相变则用 A_s 和 A_f 表示,见图 1(a)^[21]。单程形状记忆效应(One Way Shape Memory Effect, OWSME)的本质是温度诱发的马氏体相变。图 1(b)中孪晶马氏体承载后重新定向(退孪晶)为非孪晶马氏体,卸载后表现为

塑性变形,此时升高温度,非孪晶马氏体转变为奥氏体,宏观上表现为 SMA 恢复原形状。TWSME 的本质则是高内/外应力下非孪晶马氏体与奥氏体的直接转变。超弹性的本质是应力诱发的马氏体相变,即温度高于 A_f 时,奥氏体承载变为非孪晶马氏体,卸载后恢复原形的过程。由于这一特性宏观上表现

为 SMA 发生较大变形仍能恢复至原形状(可恢复应变为 6%~8%),但本质上是相变引发的形状恢复,又被称为伪弹性(Pseudoelasticity),OWSME 和超弹性的应力-应变曲线见图 1(c)(d)。

2 分子动力学方法简介

分子动力学(Molecular dynamics, MD)模拟是从 20 世纪下半叶开始发展起来的,已成为最为热门的计算机模拟方法之一。自 ALDER 和 WAINWRIGHT 开创分子动力学以来^[22-23],在 20 世纪 60 年代,经 RAHMAN A^[24] 和 VERLET L^[25] 改良之后,已经适用于液体、固体和气体的模拟分析。随着高性能计算技术的快速发展,现已能模拟数十亿原子的系统,达到了微米数量级的特征长度^[26-27]。为克服时间尺度太小的限制^[28-29],有研究者开发了时间加速技术,如超动力学^[30]、温度加速动力学^[31]、元动力学^[32]、自适应增强方法^[33] 和集体变量驱动超动力学^[34] 等。

分子动力学方法的优势^[35-36] 在于能从原子尺度上提供详细信息,能够预测合金的微观结构演变和宏观性能,对试验研究有指导作用,并有助于优化合金设计。然而,MD 模拟也存在一定局限性^[35-36],其需要大量计算资源,受限于势函数的准确性,对边界和初始条件敏感,且难以处理长程相互作用和量子效应,有时需要简化模型以降低计算成本。

2.1 分子动力学的基本原理和计算方法

分子动力学模拟基于牛顿运动定律,原子受到的力由选取的势能函数决定,同时产生的加速度则用于预测原子在下一个时间步的位置^[35-37]。势能函数通常分为内势能和外势能,内势能描述原子间的相互作用,外势能描述原子与边界条件(如模拟盒子)之间的相互作用,可用势能函数描述原子之间的相互作用,包括静电相互作用、范德华力、氢键等。

分子动力学方法计算的步骤:初始化,构建初始结构,包括原子位置、势能函数和边界条件;基于牛顿运动定律,根据当前力和位置计算下一时间步的加速度;时间积分算法,计算原子在下一个时间步的位置;计算原子之间的相互作用力、系统的总势能;输出系统在不同时间点的结构、能量和力等信息,并分析模拟结果,如原子运动轨迹、能量分布、相变过程等。

2.2 模拟 NiTi 形状记忆合金常用势函数

NiTi 形状记忆合金分子动力学研究常用

势函数有:嵌入原子法(Embedded Atom Method, EAM)^[38-39]、改进嵌入原子法(Modified Embedded Atom Method, MEAM)^[40-41]、修正型嵌入原子法(Reactive Empirical Bond Order, REBO)^[42-43] 和密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[44-45] 等。

不同类型势函数具有不同特点。选择恰当势函数可保证分子动力学模拟准确性和计算效率。模拟 NiTi 合金的相变和力学行为时,常选择 EAM 或 MEAM 势函数,其能够较为准确地描述金属内部原子间相互作用,计算更加高效;如需要更精确描述电子结构和化学相互作用,选择 DFT 势函数会更好。为了更好地理解分子动力学在 NiTi 合金模拟过程中的优势,将 EAM-FS 和 MEAM 势进行简要介绍。

EAM-FS 势是由 FINIS 和 SINCLAIR^[46] 发展起来的,源于紧束缚模型的二阶矩近似。在 EAM-FS 公式中,系统的总能量可以用式(1)和(2)进行表述。

$$E = \sum_i \left\{ A_{\alpha\beta} \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] - \sqrt{\sum_{j \neq i} F(r_{ij})} \right\} \quad (1)$$

$$F(r_{ij}) = \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

其中, r_{ij} 表示原子*i*和*j*之间距离, α 和 β 表示原子种类。右边第一项是排斥项,第二项是金属键合。 $d_{\alpha\beta}$ 是指 α 和 β 原子之间的最近邻距离。 $\xi_{\alpha\beta}$ 、 $A_{\alpha\beta}$ 、 $p_{\alpha\beta}$ 、 $q_{\alpha\beta}$ 是势函数参数,需要通过拟合试验数据或理论计算结果来确定。 $\xi_{\alpha\beta}$ 是形状参数,用于描述电子态密度的形状,从而引入角向力项。 $A_{\alpha\beta}$ 是强度参数,控制原子间相互作用的强度。 $p_{\alpha\beta}$ 和 $q_{\alpha\beta}$ 是指数参数,控制原子间相互作用的衰减速度。

二元 NiTi 合金的 15 个参数(Ni-Ni、Ti-Ti 和 Ni-Ti 相互作用的 ξ 、 p 、 d 、 A 和 q)由 LAI 和 LIU^[47] 提出。为减少计算工作量,MUTTER^[48] 和 ZHONG 等人^[49] 选择 0.42 nm 的截止半径,忽略弱长程作用,独立提出一个在 0.4 nm 到 0.42 nm 之间的平滑截止函数,来有效避免在截止半径对应距离处的力发散。

KO 等人^[50] 发现不能通过简单的原子间势模型捕获金属键的方向性,而 MEAM 势更适用于金属材料的研究。因此,他们开发 MEAM 势函数来描述 NiTi 合金的相变。马氏体中键的强方向性源于 Ni 和 Ti 原子在单斜晶胞表面位置。根据 MEAM 公式,总能量是嵌入能量项和成对排斥项的总和,近似计算见式(3)。

$$E = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} S_{ij} \phi_{ij}(R_{ij}) \right] \quad (3)$$

式中, F_i 是电子密度 ρ_i 的嵌入能量函数; ϕ_{ij} 是距离 R_{ij} 处的原子 i 和 j 之间的对相互作用; S_{ij} 是屏蔽函数。

虽然 EAM-FS 势只包含球平均原子电子密度, 但 MEAM 势在嵌入能量项中引入了额外角度项。对于 F_i 的计算, 背景电子密度的函数形式通过组合几个部分电子密度 $\rho^{a(h)}$ 来计算, 其中 h 在 0 至 4 的范围内, 表示为式(4)。

$$\rho^{a(h)}(R) = \rho_0 \exp[-\beta^{(h)}(R/r_e - 1)] \quad (4)$$

式中, 原子电子密度比例因子 ρ_0 和衰变长度 $\beta^{(h)}$ 是可调参数, 并且 r_e 是参考结构中的最近邻距离^[51]。

与 EAM 公式不同的是, 对相互作用 $\phi_{ij}(R_{ij})$ 是从 MEAM 公式中的平衡参考结构中原子的总能量和嵌入函数的已知值计算的。文献 [52-53] 中提供了 MEAM 势的完整公式。有关 NiTi 系统参数的更多详细信息, 请参见 KO 等人的工作^[50]。

3 NiTi 形状记忆合金分子动力学模拟研究现状

NiTi 合金的形状记忆效应主要是由温度诱发马氏体相变引起, 而超弹性则主要是由应力诱发马氏体相变导致。下面将从晶粒尺寸、孔隙率、非晶相、Ni 含量等因素入手, 讨论各种因素对 NiTi 合金力学行为和相变的影响。

3.1 晶粒尺寸对 NiTi 合金力学行为和相变的影响

KO 等人^[54] 通过分子动力学模拟为 NiTi 合金纳米尺度相变特征提供依据, 如相变温度随晶粒尺寸的减小而降低, 导致应力-应变响应中的平台消失; 当晶粒平均尺寸降低到 4~8 nm 时, 相变将受到抑制, 甚至不发生相变。GUR 等人^[55] 的模拟表明晶粒尺寸影响马氏体的相变程度和相变温度, 并且马氏体的体积积分及相变起始温度 M_s 、终止温度 M_f 与晶粒大小有关; 晶粒越大, 参数的值越低。NIE 等^[56] 利用分子动力学模拟获得应力诱导相变过程中清晰的微观结构和定量原子能级能量匹配, 且随着晶粒尺寸减小, 相变逐渐受到抑制, 产生不完全相变; 从非凸到凸, 纳米晶体系的势能格局发生了显著变化, 从而导致相应的应力-应变响应和微观结构演化的变化; 随着晶粒尺寸减小, 界面能(晶界和相界)对体系势能变化贡献远大于晶界能(奥氏体和马氏体)。能量耗散机制从相变时原子界面摩擦转变为晶界滑动引起的塑性变形。界面能项在总势能中逐渐占据主导地位, 从而观察到纳米晶 NiTi 相变行为的根本

变化。

LIU 等人^[57] 建立纳米晶 NiTi 合金晶粒尺寸模型, 分析不同晶粒尺寸模型的应力-应变响应, 并通过 MD 模拟, 获得相应的应力应变曲线; 同时通过 MD 模拟研究了双马氏体相变的变形机理与晶粒尺寸之间的关系。结果表明, 当晶粒尺寸小于 20 nm 时, 温度和应力均未引起双马氏体相变; 当晶粒尺寸为 20 nm 和 30 nm 时, 相变过程中出现双马氏体; 晶粒尺寸为 20 nm 时, 只出现一个孪晶面; 晶粒尺寸为 30 nm 时, 出现多个孪晶面。在双马氏体相变过程中, 晶界的比例基本不变, 而相界的比例则在增加。随着晶粒尺寸的增大, 孪晶面和相界所占比例增加, 且多个孪晶面的出现与相界的增大密切相关。图 2 展示了 5 种晶粒尺寸的 NiTi SMAs 应力-应变响应理论结果与模拟数据的比较。可以看出, 滞后曲线的模拟和理论趋势一致, 表明分子动力学模拟得到的纳米晶 NiTi SMA 的应力-应变曲线具有可信度。

3.2 孔隙率对 NiTi 合金力学行为和相变的影响

GUR 等人^[55] 基于二元 NiTi SMA 原子模拟, 记录纳米尺度下孔隙度对相分数演化动力学、转变温度和应力-应变响应的影响, 具体结果见图 3。通过对具有不同孔隙结构的纳米多孔 NiTi 与无孔模型的模拟结果进行对比, 发现随着孔隙率的提升, 马氏体相的分数和相变温度明显上升, 同时应力-应变响应也随之改变, 残余应变和能量耗散的滞回能力显著增强; NiTi 合金的相变特性受到表面孔隙率的调节, 使其形状记忆和超弹性性能改变。

LIU 等人^[58] 采用分子动力学模拟方法研究纳米晶(Nanocrystalline, NC) NiTi SMA 的孔隙率对马氏体相变变形机理的依赖关系, 具体结果见图 4。同时研究等温条件下, 孔隙率对 NC NiTi SMA 马氏体相变变形机理的影响。研究结果显示, 随着孔隙率的增加, 纳米多孔 NiTi 形状记忆合金(Nanoporous NiTi SMAs, NP NiTi SMAs)的相变起始温度和残余应变均呈上升趋势, 而相变起始应力则随着孔隙率的增加而降低。并进一步分析加载类型、峰值应力和初始温度对 NP NiTi SMAs 的马氏体转变变形机制的影响。结果显示, NP NiTi SMAs 的相变阈值应力随温度和峰值应力的升高而增大, 残余应变随温度的降低或峰值应力的增大而增大。从图 4 可以看出, 峰值应力对不同孔隙率的 NC NiTi SMAs 的相变有很大影响, 随着峰值应力的增加, 相变门槛应力增加, 残余应变减小。LIU 的团队^[59] 还研究了

多孔纳米晶 NiTi 合金在循环变形作用下的相变行为,发现孔隙率和循环次数的增加导致临界相变应力和峰值应力降低,残余马氏体、相边界和间隙原子增加。循环变形后,整个体系在拉伸阶段的势能

降低发生在较早阶段,表明随着循环次数的增加,马氏体相变发生得越早。由于残余马氏体的存在,随着循环次数的增加,奥氏体弹性卸载阶段的势能经历了由减少到增加的转变趋势。

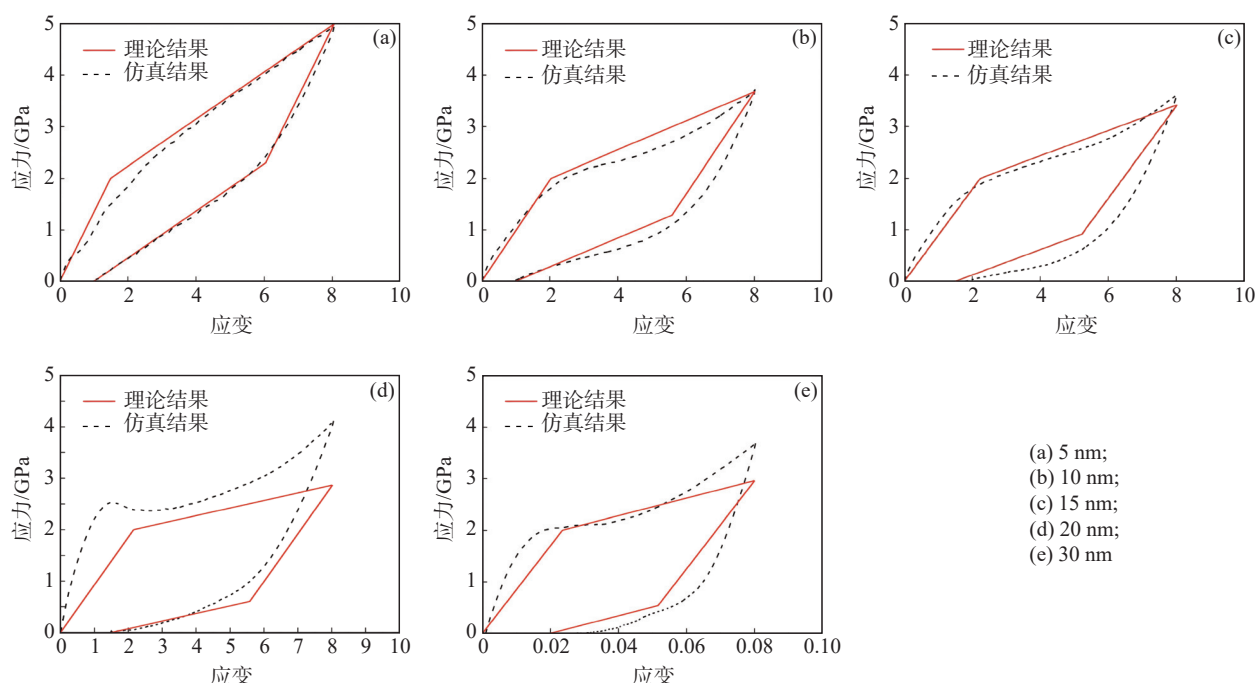


图 2 通过模拟和理论计算获得了不同晶粒尺寸的纳米晶 NiTi SMAs 的应力-应变曲线^[57]

Fig. 2 Stress-strain curves of nanocrystalline NiTi SMAs with different grain sizes were obtained by simulation and theoretical calculation^[57]

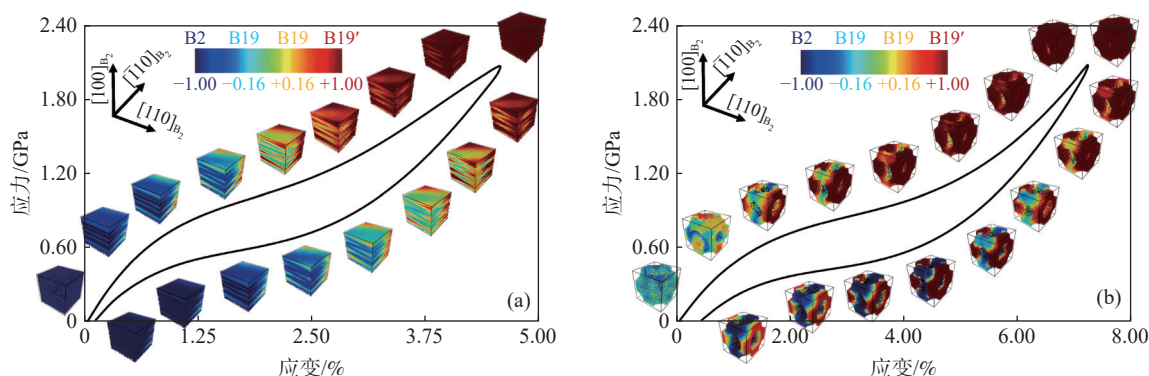


图 3 (a)无孔 NiTi 和(b)孔隙率为 40% 的多孔 NiTi 在 $T=400$ K 温度下不同相(B2、B19 和 B19')的应力应变响应和演变^[55]
Fig. 3 Stress strain response and evolution of different phases (B2, B19, and B19') at $T=400$ K temperature for (a) non-porous NiTi and (b) porous NiTi with porosity at 40%^[55]

单片(无孔)晶体或非晶体材料的机械特性可由一组定义明确的量来描述,可通过在材料中引入孔隙来改变机械性能。一般情况下,强度值随着孔隙的引入而降低。因此,孔隙率会影响材料的硬度、强度和塑性的附加自由度。GALIMZYANOV 等^[60]以多孔晶态 NiTi 为例,研究相应的力学性能,如杨氏模量、屈服强度、极限抗拉强度等,证明了对孔的平均线性尺寸 $\bar{l}$ 的显著依赖性。并首次提出准确再

现机械特性对孔隙率 ϕ 和孔平均线性尺寸 $\bar{l}$ 的依赖性经验方程,见式(5)。计算式适用的孔尺寸范围很广,从纳米尺寸到几百微米尺寸,还考虑材料整体极限情况,获得的结果可直接用于解决与材料设计相关的问题。具体模拟结果见图 5,图中曲面是用不同的 ϕ 和 $\bar{l}$ 值得到的结果,红色曲线是孔隙率 $\phi = 0.55$ 时 $M(\bar{l}, \phi)$ 曲面的切片。从图 5 可以看出,几乎均匀的整体材料中引入不显著孔隙会导致其机

械性能显著降低: 在高孔隙率($\phi > 0.6$)和具有微米或毫米孔径的高孔隙材料的平均线性孔径极限下, 力学性能对 ϕ 和 $\bar{l}$ 的依赖性较弱。这种孔隙度对应于多孔结构渗透的材料, 孔隙度的增加主要是由孔

间分区薄化导致。

$$M(\bar{l}, \phi) = M_0 \left(\frac{\bar{l}_0}{\bar{l}} \right)^{\gamma \phi} (1 - \phi)^{n[1 - (\bar{l}_0/\bar{l})^{\lambda}]} \quad (5)$$

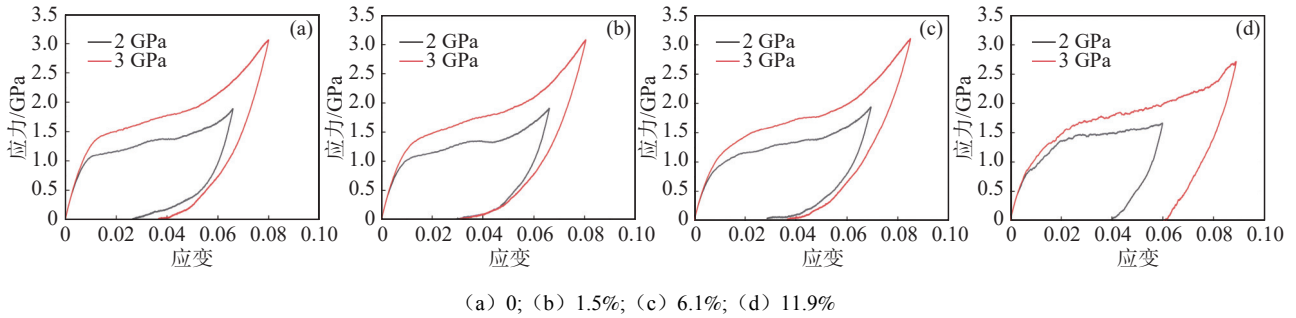
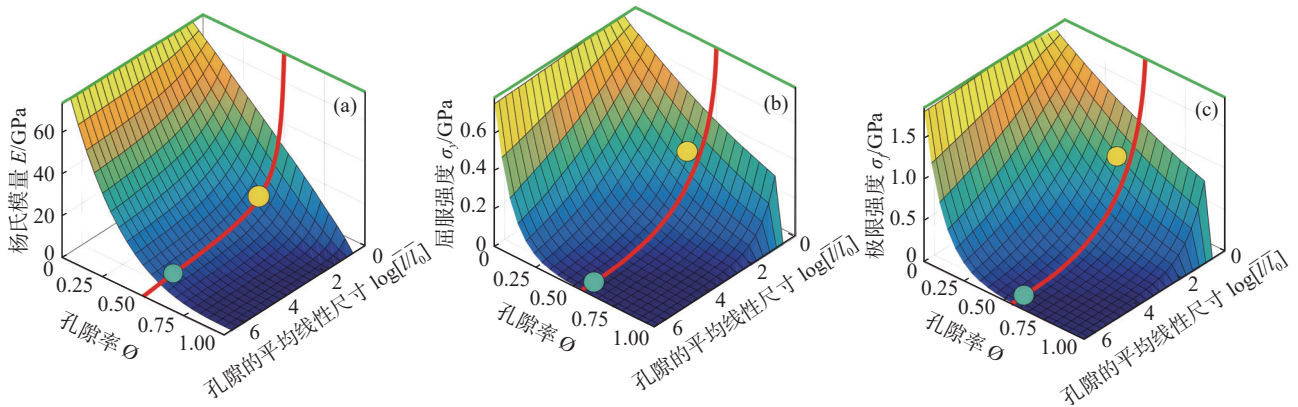


图 4 具有不同孔隙率的 NC NiTi SMAs 在不同峰值应力下的应力-应变曲线^[58]

Fig. 4 Stress-strain curves of NC NiTi SMAs with various porosities at different peak stresses^[58]



红线表示在孔隙率为 0.55 时的切片, 黄色圆圈表示孔隙率为 0.55 时具有纳米级孔隙的材料, 绿色圆圈表示孔隙率为 0.55 时具有微米级孔隙的材料

(a) 杨氏模量 E ; (b) 屈服强度 σ_y ; (c) 极限强度 σ_f

图 5 多孔 NiTi 的机械性能对约化平均线性孔径 $\log(\bar{l}/\bar{l}_0)$ 和孔隙率 ϕ 的依赖性^[60]

Fig. 5 The mechanical properties of porous NiTi depend on the reduced mean linear pore size $\log(\bar{l}/\bar{l}_0)$ and porosity ϕ ^[60]

3.3 非晶相对 NiTi 合金力学行为和相变的影响

众所周知, 表面剧烈的塑性变形会导致 NiTi SMA 表面非晶化, 因此研究非晶相对 NiTi SMA 力学行为和相变的影响具有重要意义。KO 等人^[61]的研究工作表明形状记忆合金柱在循环压缩下的力学响应受到非晶晶界和表面区域的显著影响。循环加载下观察到超弹性退化, 主要是因为累积塑性变形和由此产生的非晶和结晶形状记忆合金区域协同贡献的残余马氏体。在循环载荷下应力平台和迟滞的突然减小是由于非晶相的存在增加了马氏体相的稳定性。基于确定的退化机制^[62], 该团队验证了恢复超弹性的方法, 并提出了一种禁止非晶和晶体区域协同贡献的方法, 例如在小尺度上实现形状记忆合金的可持续运行。

WANG 等人利用分子动力学模拟具有非晶表面的 NiTi SMA 的超弹性行为。在平均晶粒尺寸为 9、12、15 nm 的多晶(PC)模型上下表面形成相应非晶层, 得到非晶-纳米晶-非晶(ANA)结构。采用 MD 模拟研究了具有非晶表面纳米晶 NiTi SMA 的力学和相变行为。随着晶粒尺寸的减小, 相变应力、最大拉伸应力和不可恢复应变均呈现增加趋势, 同时晶粒的取向对 NiTi 合金的相变过程有着显著影响。非晶相的存在由于其塑性变形而导致超弹性退化, 极大地提高 NiTi SMA 的拉伸应力。当非晶层厚度从 10 nm 减小到 5 nm 时, 不可恢复应变从 1.3% 降低到 0.9%。图 6 的结果与 HUA 等人^[63]的试验观察结果吻合, 表明非晶相的存在能够抑制单个晶粒中马氏体变体的形成。

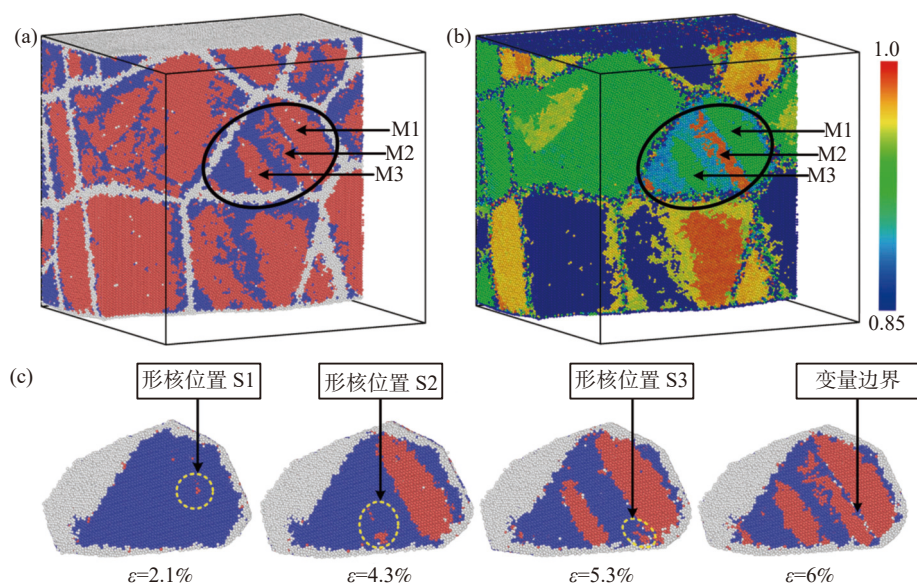


图 6 拉伸加载时 PC 模型 ($d_{\text{ave}} = 15 \text{ nm}$) 中单个晶粒的相变行为: 加载至 6% 应变时 PC 模型中的 (a) 相分布和 (b) 取向分布 (原子根据晶格取向着色); (c) 所选晶粒中 B19' 马氏体的形核和生长过程

Fig. 6 Phase transition behavior of individual grains in PC model ($d_{\text{ave}} = 15 \text{ nm}$) under tensile loading: (a) phase distribution, (b) orientation distribution (atoms are colored according to lattice orientation) in the PC model when loaded to 6% strain and (c) growth of B19' martensite in selected grains

3.4 Ni 含量对 NiTi 合金力学行为和相变的影响

LI 等人^[64]采用分子动力学(MD)研究了不同 Ni 含量的 NiTi SMAs 的热力学行为, 并利用 2NN-MEAM 电位分析了 Ni 含量对 NiTi 单晶和多晶相变温度的影响。模拟结果表明, 随着二元 NiTi 合金由富 Ti 态向富 Ni 态转变, 特征相变温度先升高后降低; Ni 含量的变化对马氏体变体和孪晶的形成也有显著影响, 而对变体的形成类型影响较小。根据热诱导相变得到的特征相变温度, 分别选择 500、600、700 K 和 300、400、500 K 两种温度模式来分析 NiTi 单晶和多晶的超弹性效应, 并得出不同的恒温条件下单轴加载和卸载的应力-应变响应。同时研究各模型的微观组织和晶粒取向, 无论是在热诱导还是应力诱导的相变条件下, 人字结构只存在于不同镍含量的多晶中, 单晶中尚未发现其存在迹象。有研究表明 Ni 浓度对 NiTi 在磨损过程中马氏体相变行为的影响较大^[65], 图 7 显示了 NiTi 合金在磨损试验期间的结构变化。Ni 含量影响马氏体相变的水平和在磨损期间形成的变体类型。富 Ti 合金在滑动过程中出现 3 种变体结构, 而富 Ni 或等原子合金在滑动过程中出现 4~5 种变体结构。与富 Ti 合金相比, 富 Ni 合金更容易发生马氏体相变, 形成更多变体组织, 提高耐磨性。元素比分析显示变体为富 Ti 结构, 并且变体中的 Ni 含量从 43.7% 增加到 46.7%, Ni 体积含量从 49.0% 增加到 51.0%。随着

温度的升高, NiTi 合金的耐磨性下降, 所以适当增加 Ni 含量有利于马氏体变体的形成, 提高耐磨性, 与试验结果^[66]——增加 Ni 含量有利于提高 NiTi 的耐磨性相一致。

3.5 其他因素对 NiTi 合金力学行为和相变的影响

CUI 等人^[67]为了全面揭示 NiTi 合金的损伤机制, 采用分子动力学研究 NiTi 合金在单轴和三轴强动态拉伸下的损伤行为, 研究结果揭示材料的微观损伤机理和孔洞演化过程, 为建立损伤数学模型提供理论依据。在多晶模型中, 单轴强动态载荷作用下的 MD 模拟结果表明, 由于位错的积累, 在晶界上产生应力集中效应, 孔洞沿晶界扩展。然而, 晶粒间的相互作用阻碍了孔洞的扩展和合并, 导致模型内部呈现韧性损伤行为。同时还通过 MD 模拟研究了晶粒尺寸的影响, 损伤阶段的晶粒尺寸效应 (Grain Size, GS) 导致损伤延性的提高, 平均 GS 值的降低; 而在三轴拉伸条件下, 由于晶粒阻碍效应的减弱, GS 对试样的力学性能影响不大。应该注意的是, 晶粒尺寸不影响两种强度加载条件下的极限应力值。与多晶模型相比, 单晶模型在单轴和三轴载荷下均表现出更高的极限应力值; 单晶模型内部变形较均匀, 导致其在损伤过程中产生较多的孔洞, 从而导致脆性断裂现象。在应变控制加载条件下, 发现了两种不同的不可恢复应变产生机制, 一种是在塑性阶段的位错滑移; 另一种是发生在损伤阶段的

孔洞长大和合并。在此基础上,提出了一种新的损伤因子,该因子可以插入到常规的本构模型和状态方程中,用于描述 MD 模拟结果的损伤行为和应变-

应力响应。所提出的新的本构方程和状态方程与 MD 模拟数据吻合良好。

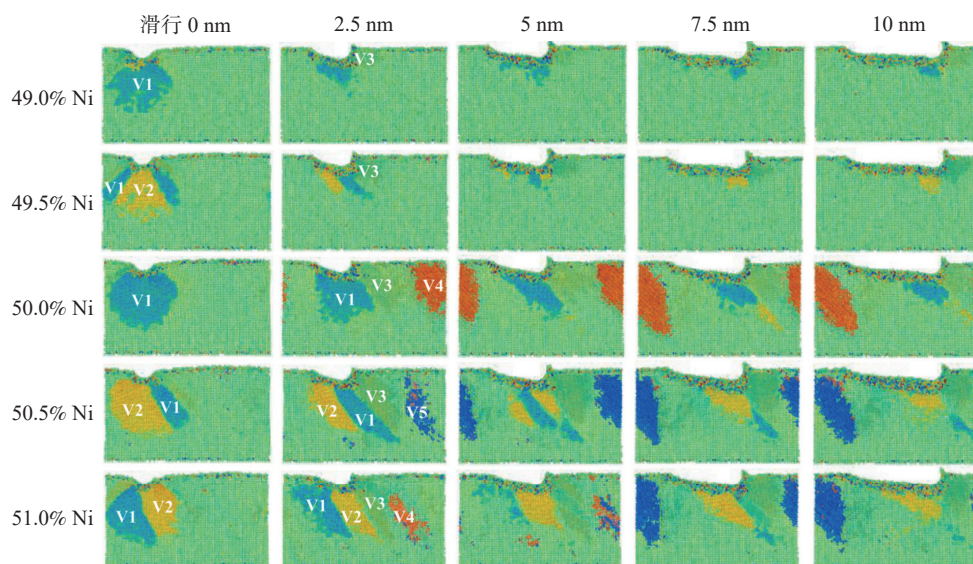


图 7 不同 Ni 含量的 NiTi 合金在磨损过程中的组织演变^[65]

Fig. 7 Microstructure evolution of NiTi alloys with different Ni contents during wear^[65]

ATAOLLAHI 的团队^[68]利用 MD 模拟研究了 Ni_4Ti_3 析出物与 NiTi SMA 的应力诱导和温度诱导相变的关联,以及对沉淀模型力学响应加载方向的依赖性。菱形晶体结构的 Ni_4Ti_3 沉淀是 NiTi 合金相变产物,其可嵌入到具有 B2 晶体结构的 NiTi 基体中,在菱形 Ni_4Ti_3 沉淀物的存在下, NiTi 合金没有显著的热诱导相变。在 500 K 时, NiTi 合金为奥氏体,菱形 Ni_4Ti_3 沉淀物使 NiTi 合金在 [100] 方向压缩时具有更大的磁滞回线,从而具有更强的能量耗散能力;300 K 时,在 [100] 方向的压缩下可观察到一些残余应变,该残余应变在加热至高于 A_f 的温度时恢复, Ni_4Ti_3 沉淀物对热机械响应和应变恢复的影响均不显著。在奥氏体状态下(温度高于 A_f),对有沉淀和没有沉淀的模型施加单调增单轴压缩力,模型均表现出超弹性行为。相对于结晶方向不同压缩力,力学响应显示出方向依赖性。在所有发生相变的加载方向上,由于析出相的存在阻碍了反向相变,沉淀模型迟滞比原始 NiTi 合金大,且在 [100] 加载方向上,析出相对合金的超弹性性能有显著影响。

ALIF 的团队^[69]评估了通过分子动力学演示不同冷却时间的玻璃态 NiTi 在 10 K 时的结构情况:在 0.1 ns 至 1.0 ns 的冷却时间内,将液态 NiTi 的温

度从 2 500 K 迅速降低到 10 K,可形成玻璃态 NiTi。研究表明,随着冷却时间的延长, BCC 类和二十面体类局部结构的数量增加,而六方最密堆积类局部结构的数量则随着冷却时间的延长而减少。此外,在所有冷却时间变化中, FCC 类局部结构的数量几乎保持不变。

4 总结与展望

首先简要介绍了 NiTi 形状记忆合金的基本特性和分子动力学的原理方法,突显了分子动力学在研究 NiTi 形状记忆合金中的优势,然后从影响 NiTi 合金力学行为和相变的因素入手(晶粒尺寸、孔隙率、非晶相、Ni 含量等),着重介绍了分子动力学在 NiTi 形状记忆合金方面的研究现状。

总的来说, NiTi 合金的相变及力学行为受多种因素耦合作用的影响,原子尺度的相变及力学行为与宏观尺度的特殊性能存在差异,分子动力学方法建立了微观机制与宏观现象之间的桥梁。但该方法还存在一些不足之处:计算机的容量不能无限扩展,模拟空间和时间尺度较为有限,模拟规模相对较小;模拟条件过于理想化,模拟结果存在一定的局限性;分子动力学模拟的准确性受限于所使用的势函数,因此势函数的选择和参数化对模拟结果有显著影响。

为了解决上述不足,可从以下几个方面开展研究工作:

1) 目前该领域存在一个有待深入研究的问题是如何构建可用于 NiTi 合金性能研究的多尺度模型,实现纳观、微观、介观和宏观等不同尺度间的衔接。

2) 从分子动力学方法有待完善的地方入手,如:研究开发高精度、高效率和高扩展性的新型势函数,使 NiTi 合金的性能能够更加精确地反映出来;加强对多尺度模拟的研究、构建多尺度模型,从更大尺

度上研究 NiTi 合金的性能;建立 NiTi 合金分子动力学模拟结果与试验结果之间的关系,完善 NiTi 合金的微观机制;扩大模拟规模,建立能够反映 NiTi 合金真实宏观尺寸的模型。

总之,分子动力学在 NiTi 形状记忆合金的研究中发挥了重要作用,为探究该类材料相变和力学行为提供了有力的技术支持。在探索新材料合成、性能优化和开展跨学科研究方面,分子动力学方法展示了巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] SU M, SONG Y. Printable smart materials and devices: Strategies and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(5): 5144-5164.
- [2] ZHAO L C, CAI W, ZHENG Y F. Shape memory effect and superelasticity of alloys [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 13-20.
(赵连城, 蔡伟, 郑玉峰. 合金的形状记忆效应与超弹性[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 13-20.)
- [3] TONG Y X, ZHENG Y F, LI L. Ultra-fine crystal titanium-nickel based shape memory alloy[M]. Beijing: Science Press, 2017: 123-127.
(佟运祥, 郑玉峰, 李莉. 超细晶钛镍基形状记忆合金[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 123-127.)
- [4] TSUCHIYA K, INUZUKA M, TOMUS D, *et al.* Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation[J]. *Materials Science & Engineering A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 2006, 438: 643-648.
- [5] 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(5): 1475-1477.
- [6] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(5): 511-678.
- [7] ZHAO W B. Material characteristics and medical application of nickel-titanium shape-memory alloy[J]. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*, 2007, 11(22): 4376-4379.
(赵维彪. 镍钛形状记忆合金的材料学特征与医学应用[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007, 11(22): 4376-4379.)
- [8] ALIPOUR S, TAROMIAN F, GHOMI E R, *et al.* Nitinol: From historical milestones to functional properties and biomedical applications//Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H[J]. *Journal of Engineering in Medicine*, 2022, 236(11): 1595-1612.
- [9] PATEL S K, BEHERA B, SWAIN B, *et al.* A review on NiTi alloys for biomedical applications and their biocompatibility [C]// *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, 2020, 33: 5548-5551.
- [10] MANI G, PORTER D, GROVE K, *et al.* Surface finishing of nitinol for implantable medical devices: A review[J]. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, 2022, 110(12): 2763-2778.
- [11] DELLACORTE C. Ni-Ti alloys for aerospace bearing applications[C]//World Tribology Congress (WTC 2017). 2017 (GRC-E-DAA-TN42521).
- [12] PUENTE-CÓRDOVA J G, RENTERÍA-BALTÍERREZ F Y, DIABB-ZAVALA J M, *et al.* Thermomechanical characterization and modeling of NiTi shape memory alloy coil spring[J]. *Materials*, 2023, 16(10): 3673.
- [13] BIFFI C A, NESPOLI A, PREVITALI B, *et al.* Functional response of NiTi elements for smart micro-actuation applications: SMST 2013[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(7): 2351-2356.
- [14] LI G T, YU T Y, WU P, *et al.* Molecular dynamics simulation of NiTi shape memory alloys produced by laser powder bed fusion: Laser parameters on phase transformation behavior[J]. *Materials*, 2023, 16(1): 409.
- [15] LIU B F, WANG Y Y, LI J C, *et al.* Surface effect on phase transformation of single crystal NiTi shape memory alloys studied by molecular dynamics simulation[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(17): 2300358.
- [16] CHEN J Y, HUO D H, KUMAR Y H. Molecular dynamics study of phase transformations in NiTi shape memory alloy embedded with precipitates[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(10): 106508.
- [17] CHEN X, LIU T, LI R, *et al.* Molecular dynamics simulation on the shape memory effect and superelasticity in NiTi shape memory alloy[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 146: 61-69.

- [18] WANG B, KANG G C, WU W P, *et al.* Molecular dynamics simulations on nanocrystalline super-elastic NiTi shape memory alloy by addressing transformation ratchetting and its atomic mechanism[J]. International Journal of Plasticity, 2020, 125: 374-394.
- [19] WANG M, JIANG S Y, SUN D, *et al.* Molecular dynamics simulation of mechanical behavior and phase transformation of nanocrystalline NiTi shape memory alloy with gradient structure[J]. Computational Materials Science, 2022, 204: 111186.
- [20] LIANG Y L. Investigation of plastic deformation mechanism and microstructure evolution of NiTiFe shape memory alloy during plane strain compression[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2018.
(梁玉龙. 镍钛铁形状记忆合金平面应变塑性变形机理及微观结构演变研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.)
- [21] YANG J N, HUANG B, GU X J, *et al.* A review of shape memory alloys: Mechanical behavior and application[J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2021, 42(4): 345-375.
(杨建楠, 黄彬, 谷小军, 等. 形状记忆合金力学行为与应用综述[J]. 固体力学学报, 2021, 42(4): 345-375.)
- [22] ALDER B, WAINWRIGHT T. Phase transition for a hard sphere system[J]. J. Chem. Phys., 1957, 27: 1208-1209.
- [23] ALDER B, WAINWRIGHT T. Studies in molecular dynamics I: General method[J]. J. Chem. Phys., 1959, 31: 459-466.
- [24] RAHMAN A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon[J]. Phys. Rev., 1964, 136: 405-411.
- [25] VERLET L. Computer “experiments” on classical fluids i: Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules[J]. Phys. Rev., 1967, 159: 98-103.
- [26] SHIBUTA Y, SAKANE S, MIYOSHI E, *et al.* Heterogeneity in homogeneous nucleation from billion-atom molecular dynamics simulation of solidification of pure metal[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1-10.
- [27] SHIBUTA Y, OHNO M, TAKAKI T. Advent of cross-scale modeling: High-performance computing of solidification and grain growth[J]. Advanced Theory and Simulations, 2018, 1(9): 1800065.
- [28] KMIĘCIK S, GRONT D, KOLINSKI M, *et al.* Coarse-Grained protein models and their applications[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(14): 7898-7936.
- [29] EBINA H, FUKAHARA S, SHIBUTA Y. Accelerated molecular dynamics simulation of vacancy diffusion in substitutional alloy with collective variable-driven hyperdynamics[J]. Computational Materials Science, 2021, 196: 110577.
- [30] VOTER A F. Hyperdynamics: Accelerated molecular dynamics of infrequent events[J]. Physical Review Letters, 1997, 78(20): 3908-3911.
- [31] SORENSEN M R, VOTER A F. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events[J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 112(21): 9599-9606.
- [32] LAIO A, PARRINELLO M. Escaping free-energy minima[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences - PNAS, 2002, 99(20): 12562-12566.
- [33] ISHII A, OGATA S, KIMIZUKA H, *et al.* Adaptive-boost molecular dynamics simulation of carbon diffusion in iron[J]. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 2012, 85(6): 064303.
- [34] BAL K M, NEYTS E C. Merging metadynamics into hyperdynamics: Accelerated molecular simulations reaching time scales from microseconds to seconds[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2015, 11(10): 4545-4554.
- [35] BADAR M S, SHAMSI S, AHMED J, *et al.* Molecular dynamics simulations: Concept, methods, and applications[M]// Transdisciplinarity. Cham: Springer International Publishing, 2022: 131-151.
- [36] LEIMKUHLER B, MATTHEWS C. Molecular dynamics[J]. Interdisciplinary Applied Mathematics, 2015, 39: 443.
- [37] TUCKERMAN M E, MARTYNA G J. Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(2): 159-178.
- [38] KANG H B, ZHANG Y W, YANG M. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of Cu-Ar nanofluid using EAM potential for Cu-Cu interactions[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2011, 103(4): 1001-1008.
- [39] METYA A K, HENS A, SINGH J K. Molecular dynamics study of vapor-liquid equilibria and transport properties of sodium and lithium based on EAM potentials[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 313: 16-24.
- [40] MUNAJI, SUDARNO, PURWANINGROOM D L, *et al.* Performance of EAM and MEAM potential for NiTi alloys: A comparative study[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 180(1): 12252.
- [41] XU W, KIM W K. Molecular dynamics simulation of the uniaxial tensile test of silicon nanowires using the MEAM potential[J]. Mechanics of Materials, 2019, 137: 103140.
- [42] TRĘDAK P, RUDNICKI W R, MAJEWSKI J A. Efficient implementation of the many-body reactive bond order (REBO) potential on GPU[J]. Journal of Computational Physics, 2016, 321: 556-570.
- [43] KHAN A, NAVID I, NOSHIN M, *et al.* Equilibrium molecular dynamics (MD) simulation study of thermal conductivity of graphene nanoribbon: A comparative study on MD potentials[J]. Electronics (Basel), 2015, 4(4): 1109-1124.
- [44] LIM J S. Dynamics of surfaces and interfaces: From first-principles modeling to machine-learning molecular dynamics[D]. Boston: Harvard University, 2022.
- [45] NOTTOLI M, MENNUCCI B, LIPPARINI F. Excited state born-oppenheimer molecular dynamics through coupling

- between time dependent DFT and AMOEBA[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(35): 19532-19541.
- [46] FINNIS M W, SINCLAIR J E. A simple empirical N-body potential for transition metals[J]. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter Defects and Mechanical Properties*, 1984, 50(1): 45-55.
- [47] LAI W S, LIU B X. Lattice stability of some Ni-Ti alloy phases versus their chemical composition and disordering[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12(5): 53-60.
- [48] MUTTER D, NIELABA P. Simulation of the shape memory effect in a NiTi nano model system[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 577: 83-87.
- [49] ZHONG Y, GALL K, ZHU T. Atomistic study of nanotwins in NiTi shape memory alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(3): 033532.
- [50] KO W S, GRABOWSKI B, NEUGEBAUER J. Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition[J]. *Physical Review B*, 2015, 92: 134107.
- [51] WANG B. Study on super-elasticity degeneration mechanism of NiTi shape memory alloy by molecular dynamics simulations[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.
(王冰. NiTi 形状记忆合金超弹性劣化机理的分子动力学模拟研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.)
- [52] KIM Y M, LEE B J, BASKES M I. Modified embedded-atom method interatomic potentials for Ti and Zr[J]. *Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics*, 2006, 74(1): 014101.
- [53] LEE B J. A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe-C system[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(3): 701-711.
- [54] KO W S, MAISEL S B, GRABOWSKI B, *et al.* Atomic scale processes of phase transformations in nanocrystalline NiTi shape-memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 123: 90-101.
- [55] GUR S, FRANTZSKONIS G N, MURALIDHARAN K. Atomistic simulation of shape memory effect (SME) and superelasticity (SE) in nano-porous NiTi shape memory alloy (SMA)[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 152: 28-37.
- [56] NIE K, LI M P, WU W P, *et al.* Grain size-dependent energy partition in phase transition of NiTi shape memory alloys studied by molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2021, 221: 31-41.
- [57] LIU B F, LI Z F, DU C Z, *et al.* Molecular dynamics simulation of grain size effect on mechanism of twin martensite transformation of nanocrystalline NiTi shape memory alloys[J]. *Computational Materials Science*, 2022, 210: 111451.
- [58] LIU B F, LI Z F, LI W Z, *et al.* Molecular dynamics simulation of the porosity effect on transformation mechanism of nanocrystalline porous NiTi shape memory alloy[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 34: 105320.
- [59] LIU B F, WANG Y Y, WU W P. Effects of porosity and cyclic deformation on phase transformation of porous nanocrystalline NiTi shape memory alloy: An atomistic simulation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 134(14): 143102.
- [60] GALIMZYANOV B N, NIKIFOROV G A, ANIKEEV S G, *et al.* A unified empirical equation for determining the mechanical properties of porous NiTi alloy: From nanoporosity to microporosity[J]. *Crystals (Basel)*, 2023, 13(12): 1656.
- [61] KO W S, CHOI W S, XU G, *et al.* Dissecting functional degradation in NiTi shape memory alloys containing amorphous regions via atomistic simulations[J]. *Acta Materialia*, 2021, 202: 331-349.
- [62] WANG M, JIANG S Y, ZHANG Y Q, *et al.* Molecular dynamics investigation on mechanical behaviour and phase transition of nanocrystalline NiTi shape memory alloy containing amorphous surface[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 587: 152871.
- [63] HUA P, XIA M L, ONUKI Y, *et al.* Nanocomposite NiTi shape memory alloy with high strength and fatigue resistance[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16: 409-413.
- [64] LI G T, YU T Y, ZHANG N, *et al.* The effect of Ni content on phase transformation behavior of NiTi alloys: An atomistic modeling study[J]. *Computational Materials Science*, 2022, 215: 111804.
- [65] LI G T, BAO J, YU T Y, *et al.* An atomistic study of effects of temperature and Ni element on the phase transition and wear behavior of NiTi shape memory alloy[J]. *Tribology International*, 2024, 192: 109309.
- [66] WEN S F, LIU Y, ZHOU Y, *et al.* Effect of Ni content on the transformation behavior and mechanical property of NiTi shape memory alloys fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Optics and Laser Technology*, 2021, 134: 106653.
- [67] CUI Y H, ZENG X G, XIAO J F, *et al.* Micro-damage evolution under intensive dynamic loading and its influence on constitutive and state equations for nanocrystalline NiTi alloy through molecular dynamics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2022, 131(17): 174301.
- [68] ATAOLLAHI S, MAHTABI M J. Effects of precipitate on the phase transformation of single-crystal NiTi alloy under thermal and mechanical loads: A molecular dynamics study[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 29: 102859.
- [69] ALIF MAHENDRA B N, ARIFEN R, MALYADI M, *et al.* Cooling times' dependence on the glassy NiTi at extremely low temperatures: A result from rapid solidification using molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1428(1): 12003.