

晶粒尺寸效应对纳米晶镍钛合金应力诱发马氏体相变及超弹性

稳定性的影响机制

姚梦兰, 司金城, 单启阳

华北理工大学 河北唐山

【摘要】镍钛合金因其优异的超弹性成为生物医学介入器械的核心材料,但循环服役条件下的性能衰减制约了其长期可靠性。本文系统研究了晶粒尺寸对 Ni50.8Ti49.2 合金应力诱发马氏体相变及超弹性循环稳定性的影响机制。通过大变形量冷轧结合不同温度退火,制备了涵盖纳米晶 (~30 nm) 至粗晶 (>5 μ m) 的梯度晶粒尺寸试样。采用 DSC、EBSD、TEM 及循环拉伸试验,系统表征了相变行为、微观组织及超弹性稳定性随晶粒尺寸的演化规律。结果表明,晶粒尺寸对超弹性稳定性具有显著的尺度依赖性:粗晶 (>1 μ m) 呈现典型应力诱发马氏体相变,但循环性能快速衰减;超细晶 (200-500 nm) 中相变与晶界协调变形共存,在~300 nm 时获得最优循环稳定性,50 次循环后仍保持 80% 以上可恢复应变;纳米晶 (<100 nm) 马氏体相变被显著抑制,超弹性特征消失。本文首次确定了维持良好超弹性的临界晶粒尺寸下限为 80-100 nm,并提出 200-400 nm 为最优“窗口区间”。该研究为高性能长寿命镍钛合金器件的组织设计提供了理论依据。

【关键词】镍钛合金; 晶粒尺寸; 马氏体相变; 超弹性; 循环稳定性

【收稿日期】2026 年 4 月 15 日 **【出刊日期】**2026 年 5 月 16 日 **【DOI】**10.12208/j.sdr.20260043

Mechanisms by which grain size affects stress-induced martensitic transformation and superelastic stability in nanocrystalline NiTi alloys

Menglan Yao, Jincheng Si, Qiyang Shan

North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei

【Abstract】 NiTi shape memory alloys have become core materials for biomedical interventional devices due to their excellent superelasticity. However, performance degradation under cyclic service conditions severely limits their long-term reliability. This paper systematically investigates the effect of grain size on stress-induced martensitic transformation and superelastic cyclic stability of Ni50.8Ti49.2 alloy. A series of specimens with gradient grain sizes ranging from nanocrystalline (~30 nm) to coarse-grained (>5 μ m) were prepared through heavy cold rolling combined with annealing at different temperatures. The evolution of phase transformation behavior, microstructure, and superelastic stability with grain size was systematically characterized using DSC, EBSD, TEM, and cyclic tensile tests. The results demonstrate a significant size-dependent effect of grain size on superelastic stability. Coarse-grained specimens (>1 μ m) exhibit typical stress-induced martensitic transformation but rapid degradation of cyclic performance. In ultrafine-grained specimens (200-500 nm), martensitic transformation coexists with grain boundary coordinated deformation, with optimal cyclic stability achieved at ~300 nm, maintaining over 80% recoverable strain after 50 cycles. In nanocrystalline specimens (<100 nm), martensitic transformation is significantly suppressed, and superelastic characteristics essentially disappear. This study quantitatively determines, for the first time, the critical lower limit of grain size for maintaining good superelasticity to be 80-100 nm, and proposes an optimal "window range" of 200-400 nm. This research provides theoretical guidance for microstructure design of high-performance and long-life NiTi alloy devices.

【Keywords】 NiTi alloy; Grain size; Martensitic transformation; Superelasticity; Cyclic stability

1 引言

1.1 研究背景与意义

镍钛 (NiTi) 形状记忆合金因其独特的形状记忆效应和超弹性, 已成为生物医学介入器械领域的核心功能材料。该合金在应力诱导下发生可逆马氏体相变, 可恢复应变高达 8-10%, 远超不锈钢 (0.5%) 和钛合金 (2%)。然而, 在循环服役条件下, 镍钛合金的超弹性衰减严重制约了器件的长期可靠性^[1]。随着“形变-回复”次数增加, 不可回复的塑性变形逐渐累积, 导致可恢复应变降低、残余应变增加, 即产生功能疲劳现象。晶粒细化至纳米尺度被认为是同时提升材料强度和改善疲劳性能的有效途径。研究表明, 通过剧烈塑性变形等技术可将 NiTi 合金晶粒细化至纳米量级, 从而调控其相变行为与力学性能。因此, 系统研究晶粒尺寸对镍钛合金超弹性循环稳定性的影响机制, 对于指导高性能长寿命医疗器械的组织设计具有重要的理论价值和工程意义。

1.2 本文研究目的与内容

揭示晶粒尺寸对 Ni50.8Ti49.2 合金应力诱发马氏体相变及超弹性循环稳定性的影响机制, 建立晶粒尺寸与超弹性稳定性之间的内在关联。

通过大变形量冷轧结合不同温度退火制备梯度晶粒尺寸试样; 采用 DSC、TEM、EBSD 表征相变行为与微观组织; 通过循环拉伸试验测试单次及循环超弹性; 分析不同尺寸区间的变形机制; 建立晶粒尺寸-性能关联模型^[2]。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料与制备

本文选用近等原子比 Ni50.8Ti49.2 (at.%) 镍钛合金作为研究对象, 该成分是富镍型镍钛合金的典型代表, 广泛用于超弹性性能研究。原始合金经真空感应熔炼后, 进行热锻和热轧获得初始棒材。

冷轧工艺: 将初始合金在室温下进行大变形量冷轧, 截面缩减率控制在 85%, 通过剧烈塑性变形获得高度变形的非晶/纳米晶混合结构。研究表明, 大变形量冷轧可使镍钛合金发生非晶化, 并在后续退火过程中实现纳米晶化。

退火处理: 将冷轧态试样在不同温度下进行等时退火处理, 温度范围为 300-700℃, 间隔 50-100℃, 保温时间 1 小时, 随后空冷。通过调控退火温度, 制备出一系列具有梯度晶粒尺寸的试样: 300-400℃退火获得纳米晶 (~30 nm), 450-500℃获得超细晶

(100-300 nm), 550-600℃获得细晶 (0.5-2 μm), 700℃获得粗晶 (>5 μm)。

2.2 相变行为测试

采用差示扫描量热仪 (DSC) 测定不同晶粒尺寸试样的相变行为。测试温度范围设定为 -80℃至 +100℃, 升降温速率控制在 10℃/min。通过 DSC 曲线确定马氏体相变开始温度 (Ms)、马氏体相变结束温度 (Mf)、奥氏体相变开始温度 (As)、奥氏体相变结束温度 (Af), 计算相变潜热及相变滞后 ($\Delta T = Af - Mf$)。

2.3 力学性能测试

循环加载试验: 采用万能试验机进行单轴拉伸循环加载-卸载试验。加载应变变量控制在 6-8%, 循环次数设置为 1、10、20、50、100 次, 加载速率为 0.5 mm/min。

超弹性稳定性评价指标: 通过应力-应变曲线提取以下指标: (1) 超弹性回复率: 可恢复应变占总应变的百分比; (2) 累积残余应变: 每次循环卸载后残留的塑性应变; (3) 应力平台衰减: 循环过程中相变应力的下降幅度; (4) 能量耗散: 应力-应变曲线包围的面积^[3]。

变形机制表征: 对循环加载后的试样再次进行 TEM 观察, 分析不同晶粒尺寸试样的位错组态、残余马氏体及晶界损伤特征, 揭示晶粒尺寸对变形机制的影响规律。

3 结果与分析

3.1 晶粒尺寸对相变行为的影响

(1) 退火工艺对晶粒尺寸的调控

通过大变形量冷轧 (85%截面缩减率) 结合不同温度退火, 成功制备了梯度晶粒尺寸的 Ni50.8Ti49.2 合金试样。TEM 统计表明: 300℃退火获得 ~30 nm 纳米晶^[4]; 400℃退火获得 80-100 nm; 450-500℃退火获得 100-300 nm 超细晶; 550-600℃退火获得 0.5-2 μm 细晶; 700℃退火获得 >5 μm 粗晶。实现了从纳米晶到粗晶的宽范围晶粒尺寸覆盖。

(2) 晶粒尺寸对相变温度的影响

DSC 结果表明: 粗晶 (>1 μm) 试样呈现尖锐相变峰, Ms ≈ -15℃, 相变滞后 ≈ 25℃; 超细晶 (100-300 nm) 相变峰宽化, 滞后增至 35-40℃, Ms 降至 -25℃; 纳米晶 (<100 nm) 相变峰极弱甚至消失。相变潜热从粗晶的 18 J/g 降至纳米晶的 2-3 J/g, 表明马氏体相变被显著抑制。

3.2 晶粒尺寸对单次超弹性的影响

(1) 典型应力-应变曲线特征

粗晶 ($>1\ \mu\text{m}$): 典型应力诱发马氏体相变, 平坦应力平台 ($\sim 400\ \text{MPa}$), 可恢复应变达 8%。超细晶 ($100\text{-}300\ \text{nm}$): 平台逐渐倾斜, 相变应力升至 $500\text{-}600\ \text{MPa}$, $224\ \text{nm}$ 附近出现“双应力平台”现象。纳米晶 ($<100\ \text{nm}$): 近似线弹性行为, 可恢复应变 $<2\%$, 超弹性特征基本消失。

(2) 超弹性特征参数的晶粒尺寸依赖性

相变诱发应力随晶粒细化而升高(细晶强化), 从 $400\ \text{MPa}$ 增至 $600\ \text{MPa}$ 。可恢复应变在粗晶区间最大 (8%), 超细晶区间略有下降 (6-7%), 纳米晶区间急剧降低 ($<2\%$)^[5]。应力滞后随晶粒细化先增大后减小, 在 $300\ \text{nm}$ 附近出现转折, 标志着变形机制开始转变。

(3) 变形机制转变的初步分析

粗晶 ($>1\ \mu\text{m}$): 马氏体相变主导, 晶内马氏体自由形核长大。超细晶 ($100\text{-}300\ \text{nm}$): 马氏体相变与晶界协调变形共存, 晶界阻碍相变同时通过滑移协调应变。纳米晶 ($<100\ \text{nm}$): 晶界滑移、位错运动主导, 马氏体相变被显著抑制。

3.3 晶粒尺寸对循环稳定性的影响

(1) 循环加载下的应力-应变曲线演化

粗晶: 循环初期应力平台迅速下降, 残余应变快速累积, 50 次循环后回复率降至 45%。超细晶: 循环曲线相对稳定, $300\ \text{nm}$ 附近试样 50 次循环后曲线形状保持良好。纳米晶: 循环曲线几乎重合, 但已无超弹性特征。

(2) 超弹性稳定性指标的定量分析

超弹性回复率: 粗晶 20 次循环后降至 60% 以下; $300\ \text{nm}$ 试样 50 次循环后仍保持 80% 以上。累积残余应变: 粗晶 50 次循环后 $>2\%$; $300\ \text{nm}$ 试样 $<0.5\%$; 纳米晶 $<0.1\%$ 但无可恢复应变。能量耗散: 粗晶 50 次循环后降至初始值 40%; 超细晶保持 80% 以上。

4 讨论

4.1 粗晶区间的变形机制 ($>1\ \mu\text{m}$)

粗晶区间变形由应力诱发马氏体相变主导, 马氏体变体在晶内自由形核长大, 呈现平坦应力平台和高可恢复应变 ($\sim 8\%$)。但循环性能衰减迅速, TEM 显示循环后存在大量位错缠结和残余马氏体^[6]。衰减机理为: 每次循环中位错增殖并钉扎马氏体界面,

阻碍逆相变, 导致不可逆应变累积。粗晶虽初始性能优异, 但缺乏阻碍位错运动的微观结构, 循环稳定性差。

4.2 超细晶区间的变形机制 ($100\text{-}300\ \text{nm}$)

超细晶区间呈现相变与晶界协调变形共存的耦合机制。晶界既阻碍位错运动减少损伤, 又通过滑移协调局部应变。

$300\ \text{nm}$ 附近最优稳定性的机理: (1) 晶粒尺寸 ($200\text{-}300\ \text{nm}$) 与马氏体片层特征尺寸匹配, 马氏体可跨越整个晶粒完成相变; (2) 晶界有效阻碍位错增殖, 抑制不可逆损伤累积; (3) 晶粒足够大 ($>100\ \text{nm}$), 相变热力学驱动力充足。TEM 显示循环后位错密度较低, 晶界清晰完整。

4.3 纳米晶区间的变形机制 ($<100\ \text{nm}$)

纳米晶区间变形机制发生根本转变。晶界分数大幅增加, 原子排列无序化增强, 晶界约束能超过相变驱动力, 马氏体相变被显著抑制^[7]。变形转变为晶界滑移和晶内位错运动主导, TEM 未见马氏体片层。该区间循环稳定性极高但可恢复应变极低 ($<2\%$), 超弹性基本丧失。过度晶粒细化虽消除不可逆损伤, 却以牺牲功能特性为代价。

4.4 晶粒尺寸-变形机制-性能关联模型

建立三个特征尺寸区间的关联模型:

区间 I ($>1\ \mu\text{m}$): 马氏体相变主导, 高回复应变 ($\sim 8\%$) 但循环稳定性差。

区间 II ($100\ \text{nm}\text{-}1\ \mu\text{m}$): 混合机制, 其中 $200\text{-}400\ \text{nm}$ 为最优窗口, 兼具较高回复应变 (6-7%) 和优异循环稳定性 (50 次循环后回复率 $>80\%$)。

区间 III ($<100\ \text{nm}$): 晶界主导, 循环稳定但超弹性消失。

最优窗口的理论解释: $200\text{-}400\ \text{nm}$ 是晶界强化与相变能力的平衡点, 晶粒尺寸与马氏体片层特征尺寸 ($200\text{-}300\ \text{nm}$) 匹配, 晶界有效阻碍位错又不过度约束相变^[8]。

工程指导意义: 高性能长寿命镍钛合金医疗器械的组织设计, 应通过热处理使晶粒尺寸瞄准 $200\text{-}400\ \text{nm}$ 窗口, 在保证超弹性的同时最大限度延长循环服役寿命。

5 结论

本文系统研究了晶粒尺寸对 Ni50.8Ti49.2 镍钛合金应力诱发马氏体相变及超弹性循环稳定性的影响。通过大变形量冷轧结合不同温度退火, 成功制

备了涵盖纳米晶 (~30 nm) 至粗晶 (>5 μm) 的梯度晶粒尺寸试样。研究表明, 晶粒尺寸对相变行为、单次超弹性和循环稳定性具有显著的尺度依赖性: 粗晶 (>1 μm) 呈现典型马氏体相变和应力平台, 可恢复应变达 8%, 但循环性能快速衰减; 超细晶 (100-300 nm) 相变峰宽化、平台倾斜化, 其中 300 nm 附近试样表现最优, 50 次循环后仍保持 80% 以上可恢复应变; 纳米晶 (<100 nm) 相变峰消失, 超弹性特征基本丧失。本文首次定量确定维持良好超弹性的临界晶粒尺寸下限为 80-100 nm, 并提出最优晶粒尺寸窗口为 200-400 nm, 此区间内晶界强化与相变能力达到最佳平衡。建立了晶粒尺寸-变形机制-超弹性稳定性的关联模型, 为高性能长寿命镍钛合金医疗器械的组织设计提供了理论依据, 即通过热处理使晶粒尺寸控制在 200-400 nm 窗口内, 可显著提升器件的循环服役寿命。

参考文献

- [1] Delville R, Malard B, Pilch J, et al. Transmission electron microscopy investigation of dislocation slip during superelastic cycling of Ni-Ti wires[J]. *International Journal of Plasticity*, 2011, 27(2): 282-297.
- [2] 毛虎, 杨宏亮, 史晓斌. 纳米晶 NiTi 形状记忆合金的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(13): 2237-2242.
- [3] Leitner T, Sabirov I, Pippan R, et al. The effect of severe grain refinement on the damage tolerance of a superelastic NiTi shape memory alloy[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 71: 337-348.
- [4] Xu B, Kang G, Yu C, et al. Phase field simulation on the grain size dependent super-elasticity and shape memory effect of nanocrystalline NiTi shape memory alloys[J]. *International Journal of Engineering Science*, 2020, 156: 103373.
- [5] Sedmák P, Šittner P, Pilch J, et al. Instability of cyclic superelastic deformation of NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2015, 94: 257-270.
- [6] Eggeler, G., Hornbogen, E., Yawny, A., Heckmann, A., & Wagner, M. (2004). Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 378(1-2), 24-33.
- [7] Otsuka, K., & Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50(5), 511-678.
- [8] Waitz, T., Tsuchiya, K., Antretter, T., & Fischer, F. D. (2009). Phase transformations of nanocrystalline martensitic materials. *MRS Bulletin*, 34(11), 814-821.

版权声明: ©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS