

基于 NiTi 温敏形状记忆纳米结构调控的润湿性研究

冯栋辉^{1,2}, 卢 艳^{2,3}

1. 武汉科技大学 冶金设备及控制技术重点实验室, 武汉 430081

2. 武汉科技大学 机械传动制造工程重点实验室, 武汉 430081

3. 武汉科技大学 精密制造研究所, 武汉 430081

摘要: NiTi 合金是常见的形状记忆合金, 有着良好的形状记忆效应、超弹性、耐腐蚀性和生物相容性, 在生物医疗、航空航天和微机电等领域有着广泛的应用。**目的** 研究 NiTi 合金表面不同纳米级结构的润湿性能, 改善 NiTi 合金在工作环境下的磨损情况, 提高 NiTi 合金的使用寿命。**方法** 使用分子动力学方法模拟周期性边界条件下 NiTi 合金的形状记忆效应, 研究在不同温度下 NiTi 合金原子的微观结构演化; 同时基于 NiTi 合金温度响应下不同的微观结构, 建立液滴静态接触角仿真, 研究 NiTi 合金表面在不同微观结构下的润湿性能。**结果** 发现 NiTi 合金在不同温度响应下发生相变, 从而使 NiTi 合金的表面原子排列发生改变, 展示了温度诱发 NiTi 合金的相变和逆相变行为以及在原子尺度下的微观结构演化, 再以不同温度响应下发生相变和逆相变的 NiTi 合金表面作为基底, 发现其表面的润湿性也发生了改变和恢复。**结论** NiTi 合金随温度响应发生相变, 微观结构发生改变, 其表面的润湿性能也发生改变; 而且 NiTi 合金随温度逆相变, 微观结构恢复到初始状态, 其表面润湿性也能随之恢复到初始状态; NiTi 合金在相变过程中的奥氏体和马氏体含量会影响 NiTi 合金表面润湿性能, 因此能够通过温度进行 NiTi 合金表面在微观结构下润湿性的自适应调控。

关键词: NiTi; 形状记忆; 润湿性转换; 分子动力学

中图分类号: TG139. ⁺6 **文献标识码:** A **doi:** 10. 16055/j. issn. 1672-058X. 2024. 0003. 008

Wettability Study Based on the Regulation of NiTi Temperature-sensitive Shape Memory Nanostructures

FENG Donghui^{1,2}, LU Yan^{2,3}

1. Key Laboratory of Metallurgical Equipment and Control Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

2. Key Laboratory of Mechanical Transmission Manufacturing Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

3. Precision Manufacturing Research Institute, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: NiTi alloys are common shape memory alloys with good shape memory effect, superelasticity, corrosion resistance, and biocompatibility. They have a wide range of applications in biomedical, aerospace, and microelectromechanical fields. **Objective** The wetting properties of different nanoscale structures on the surface of NiTi

收稿日期: 2023-02-21 **修回日期:** 2023-04-08 **文章编号:** 1672-058X(2024)03-0058-08

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(51875417; 51975425)。

作者简介: 冯栋辉(1997—), 湖北襄阳人, 硕士研究生, 从事摩擦学研究。

通讯作者: 卢艳(1984—), 教授, 博士, 从事摩擦学研究。Email: yanlu@wust.edu.cn.

引用格式: 冯栋辉, 卢艳. 基于 NiTi 温敏形状记忆纳米结构调控的润湿性研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2024, 41(3): 58—65.

FENG Donghui, LU Yan. Wettability study based on the regulation of NiTi temperature-sensitive shape memory nanostructures [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2024, 41(3): 58—65.

alloys were investigated to improve the wear and tear of NiTi alloys in the working environment and to increase the service life of NiTi alloys. **Methods** A molecular dynamics approach was used to simulate the shape memory effect of NiTi alloys under periodic boundary conditions to study the microstructural evolution of NiTi alloy atoms at different temperatures. Meanwhile, based on the different microstructures of NiTi alloys under the temperature response, a droplet static contact angle simulation was built to investigate the wetting properties of NiTi alloy surface under different microstructures. **Results** NiTi alloys were found to undergo phase transformations in response to different temperatures, resulting in changes in the surface atomic arrangement of NiTi alloys. The temperature-induced phase transition and reverse phase transition behaviors of NiTi alloys as well as the microstructural evolution at the atomic scale were demonstrated. The surfaces of NiTi alloys undergoing phase transition and reverse phase transition at different temperature responses were then used as substrates, and it was found that the wettability of their surfaces has also changed and recovered. **Conclusion** NiTi alloy undergoes phase transformation in response to temperature, the microstructure changes, and its surface wettability also changes; NiTi alloy undergoes reverse phase transformation in response to temperature, the microstructure is restored to the initial state, and its surface wettability can be restored to the initial state accordingly. The austenite and martensite content of NiTi alloys during phase transformation affects the surface wettability of NiTi alloys. Therefore, it is possible to adaptively regulate the wettability of NiTi alloy surfaces in the microstructure by temperature. **Keywords:** NiTi; shape memory; wettability transition; molecular dynamics

1 引言

NiTi 形状记忆合金因其优秀的形状记忆效应、超弹性、耐腐蚀性和良好生物相容性等特点^[1-2]被广泛应用于机械、医疗、航空航天和能源等众多工程领域。在机械领域内,机械设备的长时间工作会由于零件之间的摩擦导致零件表面出现磨损,因此材料的润湿性能也成为材料学科领域的研究热点之一^[3-5]。材料表面的超疏水润湿性能能够在机械设备工作的情况下起到减阻、减摩和润滑的作用,但是因其工作的复杂工况会出现超疏水失效的形式,因此希望通过把 NiTi 合金的形状记忆效应和润湿性结合起来,达到能够在工作中润湿性失效能够自恢复的效果。

NiTi 的形状记忆效应是一种基于热响应的形状自恢复效应。NiTi 合金在低温时保持在热弹性的马氏体相,随着温度的升高,朝着奥氏体相发生一种可逆相变。在低温时,对 NiTi 合金施加一个外力,NiTi 合金会发生形变,由于此时 NiTi 合金处于一种热弹性,外力去除后,NiTi 合金会回弹到接近初始形状,仅剩下一个微小的形变。在经过大于 A_f 温度的加热后,会发生逆相变恢复到奥氏体相,宏观形变完全消失。NiTi 合金的形状记忆效应是其材料本身的一个重要性能,因此大多数科学家对其展开一系列研究。封向东等^[6]通过不同热处理方式对 NiTi 形状记忆合金相变点和形状恢复

率加以影响,以获得性能良好的双向形状记忆弹簧状态;冯平等^[7]对 NiTi 窄条型试件进行一系列拉伸实验,同步测量了应力-应变响应、表面形貌和表面温度,给出了不同的热-机械复合加载条件下试件力学行为的变化规律;王建鑫等^[8]利用变形约束时效的方法制作了双程记忆(TW-SME)弹簧,采用 DSC 和温度-位移记录仪表征了弹簧的相变行为和双程记忆效应;Chen 等^[9]采用基于二近邻修饰嵌入原子法势的 Ni-Ti 分子动力学(MD)模拟方法,研究了 Ni-Ti 合金在不同温度下的原子尺度力学行为和微观结构演化。

目前针对材料表面润湿性可控方面也有一系列的研究。Wang 等^[10]通过将柱状结构的超疏水聚氨酯层粘附在形状记忆聚氨酯-纤维素纳米纤维(PU-CNF)层上制备出超疏水表面,由于聚氨酯-纤维素纳米纤维有良好的形状记忆性能,该表面可以操控微观结构压倒与复原的转变,从而实现表面润湿性能的转变;Li 等^[11]将聚苯乙烯、氟化聚甲基硅氧烷、氟化烷基硅烷改性为二氧化硅纳米颗粒和光催化二氧化钛纳米颗粒,组成自修复超疏水有机涂层,在机械损伤后表现出自修复能力;Xue 等^[12]通过喷涂聚苯乙烯/SiO₂ 以核壳、纳米颗粒为涂层骨架,以聚二甲基硅氧烷为疏水互连,制备了持久自修复的超疏水表面。除上述报道之外,还有更多人选择使用改变形状记忆聚合物的微结构来

控制壁面的润湿性能^[13-15]。

从已报道的研究来看,研究者对于 NiTi 合金的形状记忆性能、温度、应力-应变对形状记忆的影响等研究已经较为完善。温度、应力诱发 NiTi 合金的形状记忆效应已得到共通的结论,但是在研究微纳结构下 NiTi 合金的形状记忆性能还处于空白状态。同时,在针对制备超疏水表面和可调润湿性表面也已经有了广泛的研究,但是目前的研究大多是在制备超疏水涂层和利用形状记忆聚合物构建可调润湿性表面,缺少在金属和形状记忆合金表面构建微纳结构制备可调润湿性表面方面的研究,也没有把 NiTi 形状记忆效应和润湿性结合起来,在 NiTi 合金表面利用形状记忆效应来实现润湿性的改变。因此本文主要通过分子动力学方法研究 NiTi 合金的热响应形状记忆效应在纳米尺度下的结构自恢复性能。同时以 NiTi 合金的形状记忆效应为基础,进行在不同温度下 NiTi 纳米结构的液滴静态接触角仿真,研究 NiTi 合金表面润湿性的温度自适应调控。通过实现 NiTi 合金表面润湿性的自适应调控机制来改善 NiTi 合金在机械领域应用中因摩擦导致的磨损状况,提高 NiTi 合金的使用寿命。

2 NiTi 合金相变模型和润湿性模型的建立

2.1 模型的建立以及仿真条件的设置

首先建立 NiTi 合金形状记忆的分子动力学模型。NiTi 合金的形状记忆效应体现在 NiTi 原子结构的相变,随着温度的变化,NiTi 合金的原子结构可以在马氏体和奥氏体相之间转化。将 NiTi 合金形状记忆效应的分子动力学模型设置为一个长方体盒子,其中 $x=90 \text{ \AA}$, $y=90 \text{ \AA}$, $z=180 \text{ \AA}$,如图 1 所示。整个模型采用周期性边界条件(模型在 x 、 y 、 z 三个方向均使用周期性边界条件是为了消除表面效应的影响)。NiTi 合金采用 bcc 晶格建立晶胞,晶格常数为 3.016。把单个晶胞向 x 、 y 、 z 方向增大 30、30、60 倍来建立 NiTi 合金的初始模型。

首先对模型进行能量最小化设置,然后对模型进行零压力等温 100 ps 弛豫,时间步长设为 0.001 ps。在弛豫阶段,采用控温的方法把模型的温度稳定在 550 K,使用等粒子数等压等温系综;接下来对模型进行降温处理,以 2 K/ps 的速率把模型温度从 550 K 降低到 50 K,观察模型的晶格结构变化;再以同样的速率把模型温度从 50 K 升高到 550 K,观察模型的晶格结构变化。

降温和升温过程同样在系综下进行。

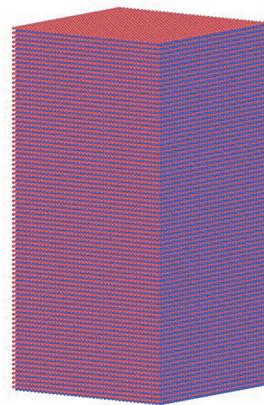


图 1 NiTi 合金温度诱发形状记忆模型

Fig. 1 Temperature-induced shape memory modeling of NiTi alloys

2.2 形状记忆模型势函数选择

势函数的选择对于分子动力的仿真尤其关键,势函数选取的正确与否和选取精度会影响模拟的准确性和可靠性。目前常用的势函数有 Lennard-Jones、Embedded Atom Method、Tersoff 和 Morse^[16-18]。模拟金属体系时,可以用 L-J 势描述金属原子之间的受力,不过更精确的是嵌入原子势(EAM),EAM 势函数公式为

$$E_i = F_i \left(\sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

式(1)中, E 表示系统总能量; ρ_i 表示原子所在位置的电子密度,即除去原子 i 之外其他原子对这一位置电子密度的贡献; F_i 为嵌入能函数, ϕ_{ij} 表示原子 i 、 j 间的对势, r_{ij} 为原子间距离。

EAM 势由两部分组成,在原子对势的基础上添加了电子云密度相关项,比单纯的对势精确度更高。MEAM 势函数表示 NiTi 合金原子间的相互关系,该势函数由 Baskes^[18] 提出,相比于 EAM 势函数额外引入了角相关项来解释成键的相关特性。因此本文更适合选取 MEAM 式使用。MEAM 势函数公式为

$$E_i = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} s_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (2)$$

式(2)中, S_{ij} 是屏蔽函数。MEAM 势函数参数如表 1 所示, E_c (eV/atom)、 r_e (Å)、 B ($10^{12} \cdot \text{J}/\text{cm}^2$)、 A 、 β 、 t 、 C 和 d 分别表示聚合能、平衡最近邻距离、体积弹性模量、嵌入函数参数、嵌入能量的比例因子、衰减长度、筛选参数和可调参数。

表 1 MEAM 势能参数
Table 1 Parameters of MEAM potential energy

	E_c	r_c	B	A	β^0	β^1	β^2	β^3	t^1	t^2	t^3	$C_{\min}$	$C_{\max}$	d
Ni	4.45	2.49	1.858 6	0.79	2.84	1.94	3.46	2.56	2.84	-1.2	2.94	0.95	1.75	0.05
Ti	4.75	2.85	1.073 5	0.24	2.22	3.00	4.00	3.00	-18	-32	-44	0.25	1.58	0.00

2.3 形状记忆模型的结果与讨论

通过对模型以 2 K/ps 的速率进行降温-升温处理,可以得出模型体积随温度变化的曲线,如图 2 所示。由模型的温度-体积曲线变化趋势来看是符合 NiTi 合金温度诱发相变的基本规律的,从而可以确定模型的正确性。从图 2 可以看出马氏体的开始相变温度、马氏体的结束相变温度、奥氏体的开始相变温度、奥氏体的结束相变温度 (M_s 、 M_f 、 A_s 、 A_f): $M_s = 216$ K, $M_f = 196$ K, $A_s = 456$ K, $A_f = 466$ K。从 550 K 开始降温过程中,原子体积呈现缓慢变小趋势;温度降低到 216 K 时,模型体积发生骤升,开始发生马氏体相变,晶格结构由 B2 开始往 B19' 转变;当温度降低到 196 K 时相变完成,原子体积大小骤升结束开始变小,此时奥氏体完全转化成马氏体。在模型开始升温过程中,原子体积呈现缓慢变大趋势;当温度升高到 456 K 时,原子体积发生骤降,开始发生马氏体逆相变,晶格结构由 B19' 开始往 B2 开始转变;当温度升高到 466 K 时,原子体积骤降结束,逆相变完成,马氏体完全转化成奥氏体。

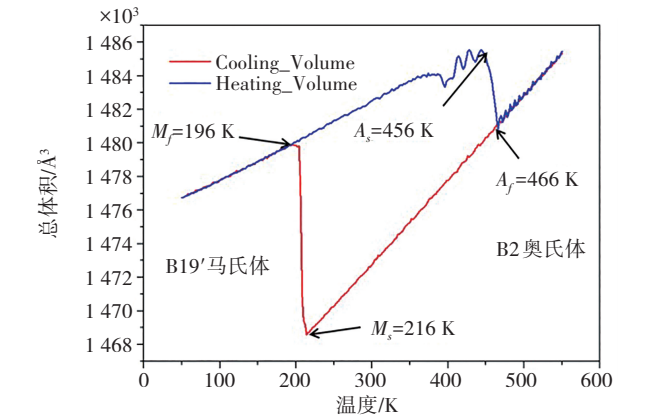
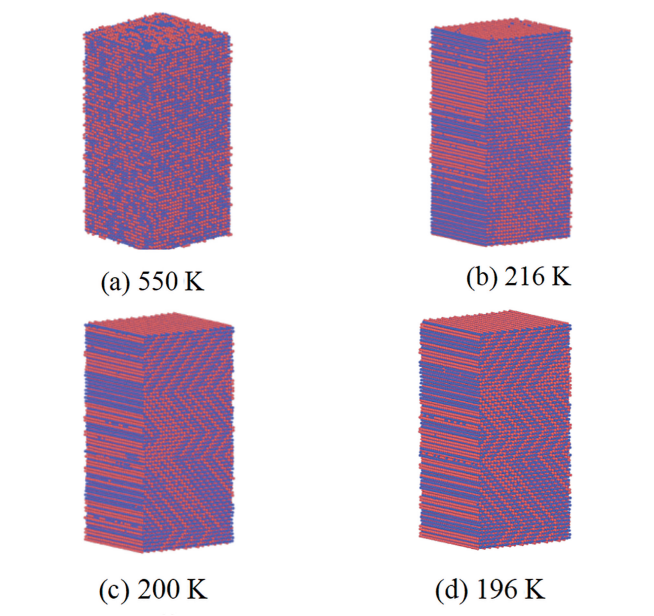


图 2 NiTi 合金体积随温度变化曲线图

Fig.2 Curves of NiTi alloy volume changing with temperature
通过仿真计算可以导出模型的晶格结构随温度变化图,如图 3 所示。图 3(a)为模型的 550 K 弛豫完成初始状态,图 3(b)、图 3(c)、图 3(d)对应图 2 曲线图的 216 K 到 196 K 的降温阶段。从图 3(b)—图 3(d)中可以看出 NiTi 合金在降温阶段内部发生相变的具体过程:图 3(b)为开始发生相变的模型图,图 3(c)为发生相变的中间过程图,图 3(d)为相变结束后的模型图。可以看出温度降低到 216 K 时,模型晶格结构即将发生

变化,将要开始发生马氏体相变。图 4 为不同结构原子含量随温度变化折线图。由图 4 可以看出:此时的马氏体结构体积分数为 4%,随着温度的降低,其体积分分数不断增加,温度降低到 196 K 时,模型晶格结构变化完成,最终排列成规则的形状,整个模型全部转化成马氏体,马氏体结构体积分数为 96.2%。图 3(e)为模型降温至 50 K 时的晶体结构图,图 3(f)、图 3(g)对应图 2 曲线图的 456 K 到 466 K 升温阶段。从图 3(f)—图 3(h)中可以看出 NiTi 合金在升温阶段内部发生逆相变的具体过程:图 3(f)为开始发生逆相变的模型图,图 3(g)为发生逆相变的中间过程,图 3(h)为逆相变结束后的模型图。可以看出当温度升高到 456 K 时,晶体模型晶格结构将要开始发生变化,也就是要开始发生马氏体逆相变。由图 4 可以看出:此时的奥氏体结构体积分数为 12.2%,随着温度不断升高至 466 K,模型的晶格结构变化完成,晶格结构回到初始状态,马氏体逆相变完成;奥氏体的体积分分数随温度上升不断增加,直至整个晶体全部转化成奥氏体,奥氏体结构体积分数为 92.6%。

由以上结论可知: NiTi 合金在温度诱发下发生相变,其原子排列也随之发生改变,展示了 NiTi 合金微观结构随温度发生改变的过程。



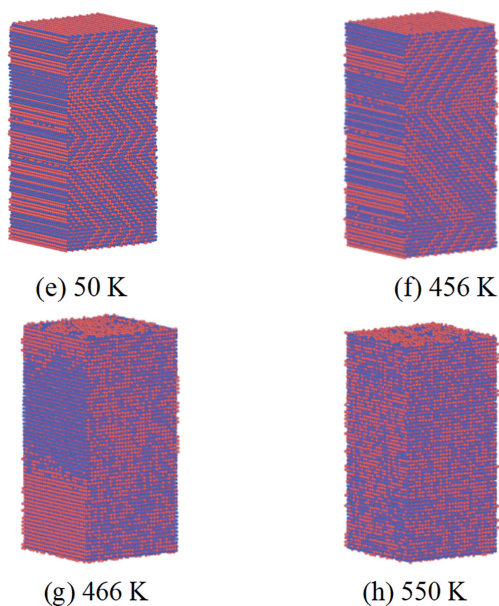


图 3 NiTi 合金模型结构随温度变化图

Fig. 3 Plot of NiTi alloy model structure changing with temperature

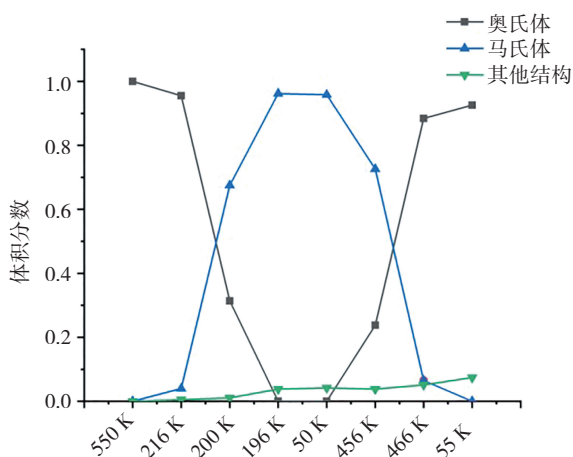


图 4 不同结构原子含量随温度变化折线图

Fig. 4 Variation of atomic content of different structures with the temperature

3 基于温敏纳米结构调控的 NiTi 润湿性能仿真

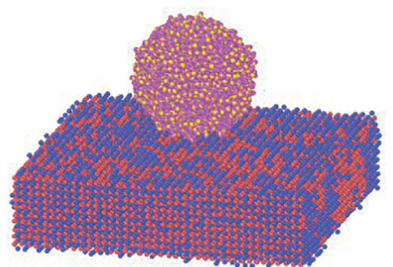
3.1 仿真模型

在前面模型的基础上建立 NiTi 合金的润湿性模型,研究不同温度下 NiTi 纳米结构下液滴的接触角变化。探究马氏体相变和马氏体逆相变完成的两个状态时,接触角分子动力学模型是一个长方体盒子,其中 $x=90 \text{ \AA}$, $y=90 \text{ \AA}$, $z=70 \text{ \AA}$,整个模型采用周期性边界条件。如图 5 所示:球形为水分子结构模型,黄色是氢原子,紫色是氧原子;基底为 NiTi 合金在不同温度下两个不同相变完成后的晶格结构,高度为 $20 \text{ \AA}$,蓝色是 Ni 原子,红色是 Ti 原子。不同相变晶格结构形成不同粗糙度的基底。基底的尺寸大小满足水分

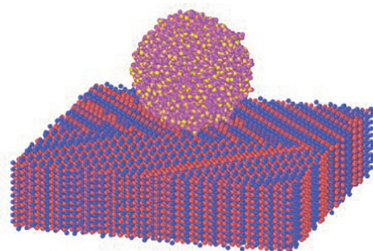
子在铺展过程中分子运动时不会跑出基底范围。纳米液滴的直径大小 $D=60 \text{ \AA}$,让球心位置距离基底表面距离为 $40 \text{ \AA}$ 。初始状态水分子采用 bcc 晶格建模,晶格常数为 $3.915 \text{ \AA}$ 。

分子动力学研究整个体系内分子的热运动现象,通过定义每种原子的热力学信息,将原子划分在不同的系综内,并且每种系综体系内的原子不会相互影响。现有系综分别为 NVT 、 NVE 和 NPT ,其中 N 代表体系中的原子个数, V 代表体积, T 代表原子温度, E 代表整个系综的总能量, P 代表系综内原子的压强。本文是研究常温下表面的润湿性,所以对水分子采用 NVT 系综,保证水分子的原子数和体积恒定,并控制水分子的温度为 300 K 。

首先对水分子在 NiTi 合金表面成核模型进行能量最小化设置,然后把模型在 300 K 温度下弛豫 100 ps ,时间步长设为 0.001 ps ,同时采用限制动力学 SHAKE 算法对水分子的键长和键角进行固定。采用 NVT 系综保持温度为 300 K ,让水分子模型自由落下撞击到 NiTi 合金基底表面上。



(a) 相变前 NiTi 合金表面润湿性模型



(b) 相变后 NiTi 合金表面润湿性模型

图 5 NiTi 合金表面润湿性模型

Fig. 5 Surface wettability model of NiTi alloy

3.2 仿真势函数

对于润湿性仿真模型,在 MD 模拟时,粒子的运动很大程度上取决于势函数的选择。常见的势函数有硬球势函数(hard sphere potential function)、Sutherland 势函数和 Lennard-Jones 势函数等。当体系中含有水分

子时还要考虑氢(hydrogen bonding)、库伦势(coulombic potential)以及长程相互作用(long range interaction)。选取 L-J 势作为模拟 NiTi 晶格结构为马氏体相和奥氏体相时水滴落在 NiTi 不同相表面的分子动力学仿真势函数。L-J 势函数公式为

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon_{\text{NiTi-TIP4P}} L \tag{3}$$

$$L = \left[\left(\frac{\sigma_{\text{NiTi-TIP4P}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{NiTi-TIP4P}}}{r} \right)^6 \right] \tag{4}$$

其中, $\epsilon_{\text{NiTi-TIP4P}}$ 为势阱深度,式(4)中 $\sigma_{\text{NiTi-TIP4P}}$ 为相互作用平衡时的特征长度。由于 H 原子与 NiTi 原子和 O 原子之间的相互作用可忽略不计,因此用 NiTi-O 之间的相互作用来近似代替 NiTi-TIP4P(TIP4P 模型为水分子模型)之间的相互关系。水分子之间计算参数如表 2 所示,L-J 势函数各原子间相互作用参数如表 3 所示。

表 2 水分子间势能参数
Table 2 Water intermolecular potential parameters

TIP4P	分子参数		单 位
O、H 原子质量	15.999 4	1.008	g/mol
O、H 原子电荷	-1.040	0.520	e
O-H 键长	0.957 2		Å
H-O-H 键角	104.52 °		°
LJ ϵ 、 σ of O-O	0.155 0	3.153 6	kcal/mol、Å
LJ ϵ 、 σ of H-H	0.0	0.0	kcal/mol、Å
LJ ϵ 、 σ of O-H	0.0	0.0	kcal/mol、Å

表 3 各原子间相互作用参数
Table 3 Interaction parameters between atoms

分 子	相互作用力/eV	截断距离/Å
Ni-O	0.064 5	2.684 9
Ni-H	0.0	0.0
Ti-O	0.005 3	3.164 4
Ti-H	0.0	0.0
H	0.0	0.0
O-O	0.008	3.158 9
H-H	0.0	0.0

3.3 润湿性能结果

基于 NiTi 合金的形状记忆效应,研究在纳米结构下 NiTi 合金表面润湿性能。水分子团簇在离基底表面 10 Å 的高度自由下落撞击到 NiTi 合金表面,水分子团簇在 NiTi 合金表面慢慢铺展开并逐渐趋于稳定形成一

个类似半球体。在整个表面润湿性模拟过程中,采用刚性壁面,忽略固体原子之间的相互作用力和速度,模拟的总时间为 0.1 ns 且时间步长为 1 fs,当体系稳定后,输出特定时间的状态图像,如图 6 所示。图 6 为 5 个不同基底状态下水滴落在基底表面接触角随时间变化的曲线图。从图 6 中可以看出:水滴落在基底上,水滴与基底表面的接触角会随时间变化逐渐变小,最终达到稳定,稳定后的角度值为此状态下水滴与基底表面的接触角值。

图 7 展示了水滴撞击在 NiTi 合金基底相变前、相变过程、相变后、逆相变过程和逆相变完成 5 个状态下的水滴铺展状态。图 7(a)—图 7(e)左侧为三维视图,右侧为水分子聚集在 NiTi 表面形成半球的拟合圆以及所测量的接触角。图 7(a)左侧图为水滴撞击在 NiTi 基底相变前表面的铺展状态,右侧图中根据拟合圆所测量的接触角为 77.8 °;图 7(b)左侧图为水滴撞击在相变中的 NiTi 基底表面的铺展状态,右侧图中根据拟合圆所测量的接触角为 65.8 °;图 7(c)左侧图为水滴撞击在恢复为相变后初始状态 NiTi 基底表面的铺展状态,右侧图中根据拟合圆所测量的接触角为 54.2 °;图 7(d)左侧图为水滴撞击在逆相变中的 NiTi 基底表面的铺展状态,右侧图中根据拟合圆所测量的接触角为 63.6 °;图 7(e)左侧图为水滴撞击在逆相变后的 NiTi 基底表面的铺展状态,右侧图中根据拟合圆所测量的接触角为 75.9 °。从图 7 中对比水滴在相变前、相变后和恢复到相变前的铺展状态可以发现:水滴在相变后的 NiTi 基底表面的静态接触角小于相变前的 NiTi 基底表面的静态接触角,NiTi 合金表面的静态接触角由 77.8 °降低到 54.2 °,下降了 23.6 °。水滴在恢复到相变前的 NiTi 基底表面静态接触角和相变前的静态接触角大小相似,都在 76 °左右。说明 NiTi 合金相变可以导致其表面与水滴的接触角发生变化,同时 NiTi 合金的形状记忆效应可以导致其表面润湿性的调控。产生这种现象的原因可能是由于 NiTi 合金相变前后原子排列顺序的不同导致 NiTi 合金表面有微观结构的改变,表面的粗糙度也会有所改变,导致水滴在 NiTi 合金相变前后的接触角发生变化。而 NiTi 合金的形状记忆效应可以在温度响应条件下使 NiTi 合金的原子排列恢复到初始状态,从而使 NiTi 合金表面的润湿性恢复到初始状态。

把水滴在 5 个不同状态基底的接触角绘制成曲线图,如图 8 所示。从图 8 中可以看出:水滴在 NiTi 合金表面的接触角会随着 NiTi 合金的相变(奥氏体含量减

少,马氏体含量增多)逐渐减小,直至相变完成,接触角达到最小值(全部转化成马氏体);接触角随着逆相变的过程逐渐增加(马氏体含量减少,奥氏体含量增多),直至逆相变完成恢复到初始状态,接触角恢复到初始值(全部转化成奥氏体)。

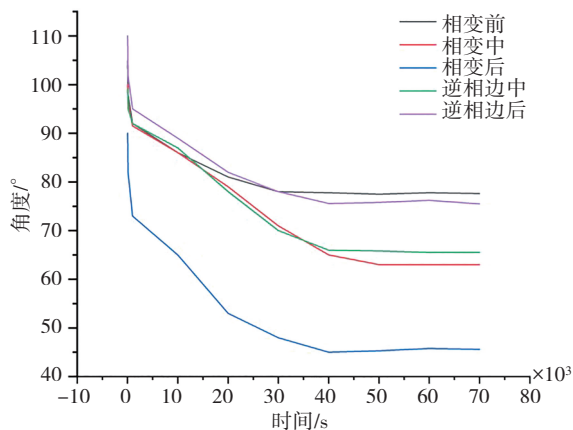
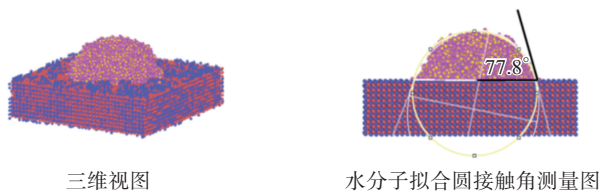
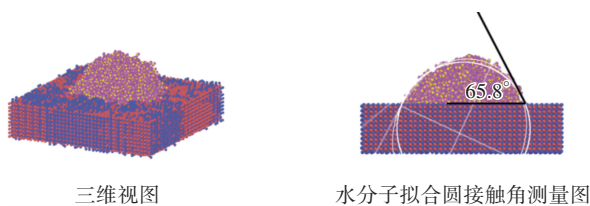


图 6 接触角仿真随时间稳定曲线

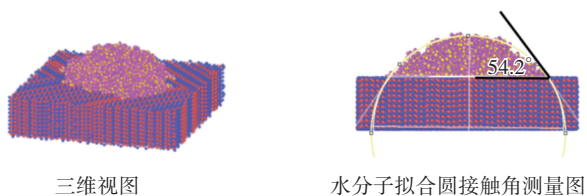
Fig. 6 The stable curve of contact angle simulation over time



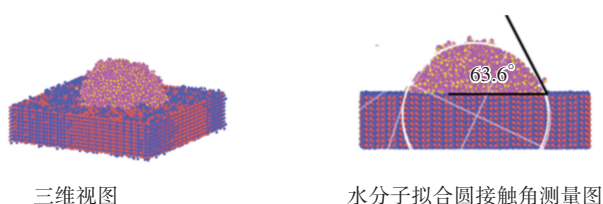
(a) 相变前的 NiTi 表面液滴接触角图



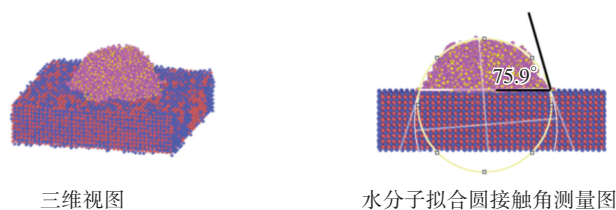
(b) 相变过程中 NiTi 表面液滴接触角图



(c) 相变后的 NiTi 表面液滴接触角图



(d) 逆相变过程中 NiTi 表面液滴接触角图



(e) 逆相变恢复到相变前的 NiTi 表面液滴接触角图

图 7 水滴在不同状态下 NiTi 基底表面的铺展状态

Fig. 7 Spreading of water droplets on the surface of NiTi substrate in different states

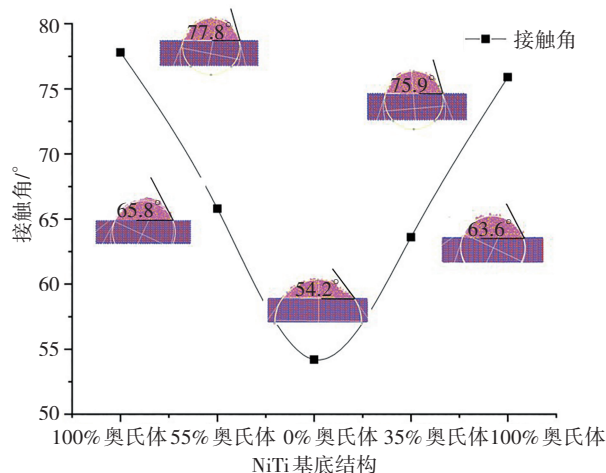


图 8 接触角随马氏体奥氏体含量变化曲线图

Fig. 8 Variation curve of contact angle with martensite and austenite content

4 结 论

采用分子动力学方法模拟了周期性边界条件下 NiTi 合金形状记忆效应,展示了温度诱发 NiTi 合金的相变行为以及在原子尺度下的微观结构演化。基于 NiTi 合金温度响应下的纳米结构,建立了液滴静态接触角仿真模型,进行润湿性的结构调控研究。主要结论如下:

(1) 通过分子动力学仿真构建 NiTi 合金的热响应模型,实现了纳米结构的温控形状记忆功能。NiTi 合金的形状记忆效应是由温度诱发控制的,温度的改变可以诱发 NiTi 合金内部晶格结构发生变化。温度控制晶格结构的变化与恢复实现了 NiTi 合金纳米结构的温控自恢复性能。高温下 NiTi 合金内部为奥氏体,低温下 NiTi 合金内部为马氏体。当温度降低至 216 K 时, NiTi 合金开始发生马氏体相变,温度降低至 196 K, 马氏体相变结束,此时 NiTi 合金内部全部为马氏体。当温度升高到 456 K 时, NiTi 合金内部开始发生马氏体逆相变,温度升高至 466 K 时,马氏体逆相变结束,此时 NiTi 合金内部全部为奥氏体。

(2) 通过温度响应的 NiTi 纳米结构上的液体接触角仿真,揭示了形状记忆材料的纳米结构对润湿性的自适应调控机制。NiTi 合金结构为奥氏体时,水滴在其表

面的静态接触角和在结构为马氏体时的静态接触角值有所改变,且由于形状记忆效应,接触角能够恢复到初始状态。在 NiTi 合金结构为奥氏体时,表面的静态接触角为 77.8° 。降温至发生相变后, NiTi 合金结构转换为马氏体时,恢复到室温, NiTi 合金表面的静态接触角为 54.2° 。升温至发生逆相变后, NiTi 合金结构转换为奥氏体,恢复到室温, NiTi 合金表面的静态接触角为 75.9° 。温度控制相变,相变时 NiTi 合金内部奥氏体会转化成马氏体,逆相变马氏体转化成奥氏体。随着 NiTi 合金内部奥氏体和马氏体含量的不同, NiTi 合金表面的润湿性也随之改变。马氏体含量上升,奥氏体含量下降,接触角随之下降。奥氏体含量上升,马氏体含量下降,接触角随之上升。因此确定 NiTi 合金可以通过温度诱发相变来调控其表面的润湿性能。

参考文献(References):

- [1] 徐汉权,陈泽鑫,路新,等. 增材制造 NiTi 合金研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(2): 159—171.
XU Han-quan, CHEN Ze-xin, LU Xin, et al. Research progress in additive manufacturing of NiTi alloys[J]. Powder Metallurgy Technology, 2022, 40(2): 159—171.
- [2] KASSAB E, GOMES J A C P. Corrosion induced fracture of NiTi wires in simulated oral environments[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2021, 116: 104323—104342.
- [3] ELAHINIA M H, HASHEMI M, TABESH M, et al. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review[J]. Progress in Materials Science, 2022, 57(5): 911—946.
- [4] IMRAN M, ZHANG X. Recent developments on the cyclic stability in elastocaloric materials[J]. Materials & Design, 2020, 195(2): 109030—109045.
- [5] JANI J M, LEARY M, SUBIC A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. Materials & Design(1980-2015), 2014, 56(2): 1078—1113.
- [6] 封向东,王治国,祖小涛,等. 热处理及训练对 NiTi 形状记忆合金弹簧双向记忆效应的影响[J]. 金属热处理, 2002, 27(1): 22—24.
FENG Xiang-dong, WANG Zhi-guo, ZU Xiao-tao, et al. Effects of heat treatment and training on bidirectional fast remembering effect of NiTi shape memory alloy spring[J]. Metal Heat Treatment, 2002, 27(1): 22—24.
- [7] 冯平,程涛. NiTi 形状记忆合金拉伸变形失稳研究[J]. 深圳大学学报(理工版), 2007, 24(4): 4418—4423.
FENG Ping, CHENG Tao. Study on tensile deformation instability of NiTi shape memory alloy[J]. Journal of Shenzhen University (Science and Engineering), 2007, 24(4): 4418—4423.
- [8] 王建鑫,田新衍. 变形约束时效 NiTi 形状记忆合金弹簧的双程记忆效应[J]. 材料导报, 2015, 29(10): 89—93.
WANG Jian-xin, TIAN Xin-yan. Two-way memory effect of deformation constrained aging NiTi shape memory alloy spring[J]. Materials Reports, 2015, 29(10): 89—93.
- [9] 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(3): 61—69.
- [10] WANG Y, LAI H, CHENG Z, et al. Smart superhydrophobic shape memory adhesive surface toward selective capture/release of microdroplets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(11): 10988—10997.
- [11] LI B, ZHANG J. Polysiloxane/ multiwalled carbon nanotubes nanocomposites and their applications as ultrastable, healable and superhydrophobic coatings[J]. Carbon, 2015, 93(4): 648—658.
- [12] XUE C H, ZHANG Z D, ZHANG J, et al. Lasting and self-healing superhydrophobic surfaces by coating of polystyrene/SiO₂ nanoparticles and polydimethylsiloxane[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(36): 15001—15007.
- [13] LV T, CHENG Z, ZHANG E, et al. Self - Restoration of Superhydrophobicity on Shape Memory Polymer Arrays with Both Crushed Microstructure and Damaged Surface Chemistry[J]. Small, 2017, 13(4): 1503402—1503426.
- [14] LAI H, SHANG Y, CHENG Z, et al. Control of tip nanostructure on superhydrophobic shape memory arrays toward reversibly adjusting water adhesion[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2019, 2(4): 753—762.
- [15] SHAO Y, ZHAO J, FAN Y, et al. Shape memory superhydrophobic surface with switchable transition between “lotus effect” to “rose petal effect”[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382(2): 122989—123005.
- [16] 姜波,齐杏林,赵志宁. 弹药温度场仿真结果的影响因素分析[J]. 计算机工程与科学, 2011, 33(7): 136—140.
JIANG Bo, QI Xing-lin, ZHAO Zhi-ning. Analysis of influencing factors of ammunition temperature field simulation results[J]. Computer Engineering and Science, 2011, 33(7): 136—140.
- [17] 吴铁军,左大利. 激光切削镍钛合金的计算机仿真及试验验证[J]. 工具技术, 2016, 50(9): 67—71.
WU Tie-jun, ZUO Da-li. Computer simulation and experimental verification of laser cutting nitinol[J]. Tool Technology, 2016, 50(9): 67—701.
- [18] BASKES M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities[J]. Physical Review B, 1992, 46(5): 2727—2746.