

TiNi 基形状记忆合金的 辐照效应

Irradiation effect of TiNi based
shape memory alloys

宁 睿¹,高智勇¹,王海振²,蔡 伟¹

(1 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150001;

2 烟台大学 核装备与核工程学院,山东 烟台 264000)

NING Rui¹,GAO Zhi-yong¹, WANG Hai-zhen²,CAI Wei¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2 School of Nuclear Equipment and Nuclear Engineering, Yantai University, Yantai 264000, Shandong, China)

摘要: 材料辐照效应是入射粒子与物质交互作用造成的物质微观组织结构与宏观性能的变化。辐照效应不仅是改善材料表面性能的重要手段,而且也是特殊环境应用材料可靠性评价的重要组成部分。TiNi 基形状记忆合金是一种重要的金属智能材料,具有独特的形状记忆效应和超弹性,已在卫星、空间站等航天器以及生物医学中广泛应用。本文阐述了 Ti-Ni 基形状记忆合金在空间粒子(质子、电子)以及离子辐照改性的研究进展,辐照效应会对 TiNi 合金的微观组织结构产生影响,进而改变合金的相变行为和力学行为。然而目前关于 TiNi 基合金的辐照效应的研究仍处于起步阶段,组织结构和相变行为的变化规律和机理还未研究清楚,有关形状记忆效应的研究较少,仍需深入研究辐照参数、组织结构、相变行为和功能特性之间的内在联系。

关键词: 形状记忆合金;辐照效应;微观组织;马氏体相变

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000570

中图分类号: TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)03-0014-06

Abstract: The irradiation effect is the change of microstructure and macroscopic properties caused by the interaction between incident particles and materials. Irradiation effect is not only an important method to modify the surface of materials, but also an essential part of the reliable evaluation of materials applied in special environment. The TiNi based shape memory alloy is a kind of important intelligent material, which has the unique shape memory effect and superelasticity and can be widely used in spacecraft such as satellites, space stations and biomedical science. The spacecraft will be irradiated by charged particles mainly including protons, electrons and ions. The irradiation effect can influence the microstructure of TiNi based shape memory alloy, which will change the phase transformation and mechanical behavior. However, the current investigation in irradiation effect of TiNi based shape memory alloy is still in its infancy. The change rules and mechanism of microstructure and phase transformation have not been studied clearly. And there are few studies on the effect of irradiation on the shape memory effect have been carried out. In-depth study on the irradiation parameters, microstructure, phase transformation behavior and functional properties is still needed.

Key words: shape memory alloy; irradiation effect; microstructure; martensitic transformation

辐照效应是指射线与物质相互作用造成的物质物理、力学性能及组织结构上的变化。辐照效应主要分为辐照损伤和离子改性两个方面。在发展核技术以及

空间技术中,材料的辐照损伤受到极大的重视,据统计,约 40%以上的航天器失效是由空间粒子辐射造成材料及器件损伤所引起的^[1]。因此研究辐照损伤的作

用机理有助于保障航天器的有效运行。离子束冶金采用注入离子与缺陷的结合,形成新的表面层,改善材料表面性能,例如增强表面硬度,改善抗腐蚀、抗磨损性能和生物相容性,甚至可以具备特殊的性能(如催化性能)^[2-5]。在高 T_c 超导体中采用辐照缺陷可达到高磁场下的高电流密度和强磁场的效果。

形状记忆合金是一种重要的金属智能材料,在外场作用下会发生丰富的马氏体相变从而具有独特的形状记忆效应、超弹性以及高阻尼特性,集感知、控制、驱动为一体,在航天航空、生物医学等领域得到广泛应用^[6-9]。合金的记忆效应主要有两类,热控和磁控记忆效应。以 TiNi 合金为代表的热控记忆效应是指合金在马氏体状态下变形产生应变,当加热至逆相变温度以上后,应变可以恢复^[10-12],具有较高的输出应力和较大的可逆应变,已成功应用于太阳能帆板自展及姿态控制系统、空间站自组装桁架结构和舱门开启装置等航天智能结构组件中^[11-13]。目前,形状记忆合金的辐照效应越来越受到人们的关注,辐照对记忆合金的影响目前已经有了部分报道。TiNi 合金的表面离子改性,提升 TiNi 合金使役性能,也成为了近年研究的重点。本文综述了空间中大量存在的质子、电子和离子对 TiNi 合金组织结构、马氏体相变、力学性能和形状记忆效应的影响,并对其存在问题及未来前景进行分析。

1 TiNi 基记忆合金的质子辐照效应

航天科技的迅猛发展,实现了人类探索空间、认识空间和利用空间的重大飞跃,空间环境对物质的作用规律及物理本质越来越受到重视。在空间环境下,航天器材料及器件长时间工作在空间多种粒子辐照的环境下,长期暴露在空间粒子辐照环境中,在材料中形成多类型缺陷,造成组织结构损伤、性能衰减,导致构件失效,空间辐射粒子主要分为质子、电子以及少量氦离子,能量从几十 keV 到几百 MeV 不等^[14-15]。空间粒子中,质子占空间带电粒子总数的 85% 左右。辐照过程中,粒子进入固体中首先产生点缺陷包括空位、间隙原子等,随着辐照剂量的增加,点缺陷逐渐增大,并聚集形成位错、空洞、纳米析出相等缺陷^[16]。合金中引入缺陷导致微观组织结构的演化,进而合金的相变行为以及宏观特性变化^[17]。

在目前常用的形状记忆合金中,TiNi 合金具有优异的形状记忆合金和超弹性,良好的生物相容性和机械加工性能,在实际工程应用和生物医用领域等方面有着广泛的应用。质子辐照 TiNi 合金目前已经得到

了较广泛的研究,在 TiNi 合金中,形状记忆效应来源于合金中的热弹性马氏体相变,在降温过程中,近等原子比的 TiNi 合金可由 B2 母相转变为 B19' 马氏体相,经过一定热处理的富 Ni 的 TiNi 合金中会出现 R 相变^[18]。Al-Aql 等研究发现 TiNi 合金经能量为 2 MeV,剂量为 $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 的质子辐照 6 h 后,在加热过程的电阻曲线上观察到了尖锐的峰,这个变化来自辐照过程中引入了空位、间隙原子和弗兰克尔缺陷对等点缺陷,这些点缺陷为马氏体相变提供了形核位置从而使相变峰变得尖锐^[19]。经 Al-Aql 等在进一步研究退火和时效对质子辐照后样品的影响中发现,经过热处理后尖锐的相变峰可以去除,经 520 K 退火后质子带来的辐照效应可以完全消失^[20]。Dughais 等^[21]研究发现 1.5~2.0 MeV 不同能量质子辐照 Ti-Ni 合金后,能量高于 1.75 MeV 质子辐照后,合金的马氏体逆相变温度降低,其原因为质子辐照引入点缺陷后,促进了马氏体相变温度附近原子的切变运动。Wang 等^[22]研究发现 TiNi 合金经 18 MeV 质子辐照后,马氏体相变温度的结束温度和 R 相变的开始温度分别下降了 13 K 和 6 K。Wanger 等^[23]研究了在 120 K 和 230 K 低温环境下 2 MeV 质子辐照 TiNi 合金的断口处呈现分层结构,靠近辐照面为晶相与非晶相的混合状态,而远离辐照面则完全转换为非晶相。Ayub 等^[24]研究发现 TiNi 合金经 2 MeV 质子辐照后产生了 Ti_3Ni_4 相,导致晶格畸变诱导产生 R 相变。Wang 等^[25]进一步研究发现,3 MeV 质子辐照 TiNi 合金后产生了多层结构,剂量为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时质子辐照产生的多层结构,从合金表面开始分别产生了 TiH_2 层、 Ti_2Ni 中间层、奥氏体层、奥氏体-马氏体层以及马氏体基体层,且可以观察到在晶界处有较多的非晶区域,这可能是由辐照引入的缺陷在此处聚集所产生的。多层结构的产生与溅射效应和表面偏析有十分密切的联系^[26]。Afzal 等^[27]研究了奥氏体状态的 TiNi 合金经 2 MeV 质子轰击后的力学行为,发现辐照后合金诱发马氏体临界应力明显增大且出现 R 相转变平台,但是随着辐照注量的增加临界应力逐渐降低。而经 3 MeV 质子辐照后的 TiNi 合金的形状记忆效应明显减少。由于质子进入合金中会发生核阻止和电子阻止,在合金中的入射深度有限,因此 TiNi 合金薄膜的质子辐照效应也获得较多的研究。Wang 等^[28]研究经 60 keV 质子辐照后的 Ti-49.8 Ni 合金薄膜产生了氢化物,使马氏体相变温度降低,薄膜由马氏体与奥氏体两相共存逐渐转变为单一奥氏体相。Gao 等^[29]研究发现 TiNi 合金薄膜经 150 keV 质子辐照后,由一步马氏体相变转变为两步马氏体相变,在经历一次热循环后两步相变

消失,这一现象可能来自辐照引起的辐照层与基底的差异。而在 Ti-48.5Ni 合金薄膜经质子辐照后,断裂强度增加,伸长率降低^[30]。在 TiNiCu 合金中质子辐照会导致非晶化,在衍射花样中产生晕环,如图 1 所示,表明辐照诱发产生了非晶相,然而这种非晶化的过程是可逆的,经退火处理后消失。一系列明场像和选区衍射图记录了非晶化 TiNiCu 合金的结晶过程。在 550 K 下退火 10 min 后再结晶过程开始,非晶环周围

出现衍射斑点,在 820 K 时出现了多晶环,在 1023 K 时结晶过程结束^[31]。质子辐照会导致 TiNi 基形状记忆合金的马氏体相变温度发生变化,同时质子辐照会在合金中引入缺陷产生析出相、非晶相甚至出现复杂的分层结构,但是目前所获得的有关马氏体相变的结果存在矛盾,且关于质子辐照对 TiNi 基形状记忆合金力学性能和形状记忆效应影响的研究较少。

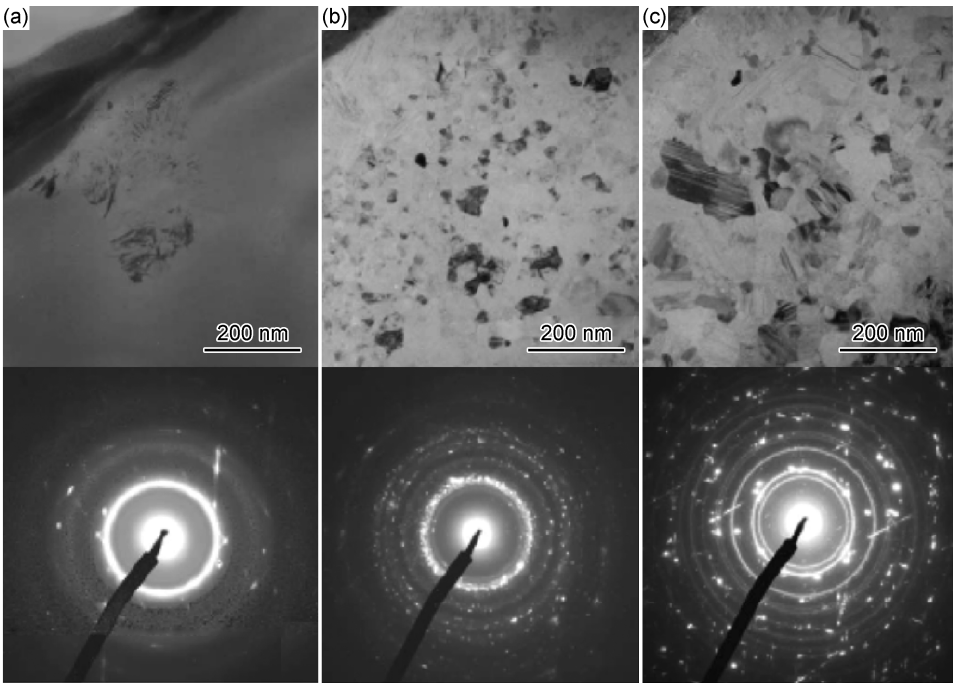


图 1 质子辐照 TiNiCu 合金及其晶化过程的明场像及衍射花样^[31]
(a)550 K;(b)820 K;(c)1023 K
Fig. 1 Bright-field TEM micrographs and SAED patterns of proton irradiated Ti-Ni-Cu alloy under crystallization process^[31]
(a)550 K;(b)820 K;(c)1023 K

2 TiNi 基记忆合金的电子辐照效应

电子在空间粒子中也占有较大的比重,目前电子辐照对记忆合金的影响已经有了部分研究。Mori 等^[32-33]利用原位电子显微镜研究了 2 MeV 电子辐照对 TiNi 合金显微组织结构的影响,辐照引入的点缺陷首先在界面、位错等位置聚集,随着辐照剂量的增加首先在位错和晶界处产生非晶相,并且逐渐长大形成大片的非晶区域。Matsukawa 等^[34]在不同相状态的 TiNi 合金中发现了不同的非晶转变过程,当电子辐照马氏体状态下的 TiNi 合金时,若 TiNi 合金为近等原子比,合金则先转变为母相,再随着剂量的增加逐渐转变为非晶相,若 TiNi 合金的成分偏离近等原子比,合金中的马氏体直接转变为母相。而当电子辐照母相状态下的 TiNi 合金时,合金则随着剂量的增加而逐渐转

变为非晶相。Okada 等^[35]研究发现电子辐照会引起 TiNi 合金中局部晶格由有序状态向无序状态的转变。Neiman 等^[36]研究了 30 keV 高脉冲电子束对 Ni-49.5Ti 合金组织结构的影响,辐照后合金表面出现了分层结构,依次为熔融层、中间层和基体层,熔融层的合金成分与基体有较大的差别,其原因可能为合金在辐照过程中表面熔化使 Ni 元素挥发,辐照在合金内引入缺陷有利于 Ni 原子向合金内部迁移从而使合金表面 Ni 元素的含量降低。Mo 等^[37]研究了 1.7 MeV 电子辐照 TiNiNb 合金后,合金中 β -Nb 粒子的体积分数增多,其可能原因为辐照诱发使合金成分发生偏析导致沉淀相的析出。
由上述研究结果可以看出,电子辐照对合金组织结构有较大的影响,会引入点缺陷,诱发沉淀相的析出,产生非晶相,微观组织结构的变化会对形状记忆合

金的马氏体相变产生影响。Wang 等^[38]研究发现 1.7 MeV 电子辐照富 Ni 的近等原子比的 TiNi 合金时,第一步 R 相变受辐照的影响较小,而第二步 R 相变随着辐照剂量的升高而降低,在剂量为 $12.8 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$ 时该相变完全消失。而在 Wang 等^[39]研究 1.7 MeV 电子辐照对 Ti-Ni 合金薄膜的相变行为影响时,发现经辐照后马氏体相变温度对辐照剂量不敏感几乎不受影响,然而逆马氏体相变温度开始升高并且随着辐照注量的增大而逐渐升高,与块体 TiNi 合金中得到的结论不太相同。Zu 等^[40]对 1.7 MeV 电子辐照马氏体态 TiNiCu 合金薄膜后的相变行为进行了研究,辐照剂量对合金薄膜的马氏体相变温度(M_s 和 M_f)几乎没有影响,但是逆马氏体相变(A_s 和 A_f)逐渐升高,经推测 TiNiCu 中相变温度的变化可能来源于辐照诱发累积的大量空位缺陷释放了马氏体变体间的弹性应变能,这一结果与在电子辐照 TiNi 薄膜中获得的结果相似。电子辐照 TiNi 基形状记忆合金后,导致合金中产生析出相和非晶相等,但是其微观组织的具体演变规律不清楚,电子辐照对马氏体相变温度也有一定的影响,其结果存在矛盾之处且机制未明,这一点与质子辐照的影响相似,对于电子辐照对 TiNi 基形状记忆合金形状记忆效应的影响还鲜见报道。

3 TiNi 基记忆合金的离子辐照效应

空间粒子也包含一定数量的离子,与质子和电子相比离子的相对质量较大,在 TiNi 合金中的入射深度较浅,因此离子注入可以作为 TiNi 合金表面改性的一种重要手段,与其他常用的改性技术相比离子注入改性可以在不改变原始尺寸的情况下增强试样的力学性能^[41]。离子注入不会在合金表面产生清晰的界面,相反会产生一定厚度的过渡层,因此不会影响 TiNi 合金的本体特征^[42]。LaGrange 等^[43-44]利用高能(5 MeV) Ni 离子辐照 Ni-52% Ti(原子分数),研究其表面的微观组织结构演化,产生了厚度为 $1.9 \mu\text{m}$ 的过渡层,由表面的奥氏体向基体马氏体相逐渐转变。

Grummon 等^[45]研究了 Ni 离子辐照 TiNi 合金薄膜横截面沿深度方向的弹性模量和硬度的影响,薄膜的硬度和弹性模量随着离子剂量的增加而增大,这一现象来自辐照诱发薄膜中奥氏体转变和非晶化导致的,表面产生了过渡层使硬度和弹性模量增加。Pelletier 等^[46]将不同剂量的 B 离子注入 TiNi 合金表面,在入射离子的周围产生了非晶层,使注入后的合金硬度和弹性模量明显增加。此外,离子注入对 TiNi 合金耐磨性和耐腐蚀性也有较大的影响。Liu 等^[47]采用

不同注入电压将 N 离子注入 TiNi 合金,在表面形成 TiN 层且其厚度和元素分布随电压变化而变化,导致 TiNi 合金的耐磨性随注入电压的增加而增加。而 Shevchenko 等^[48]将 N 离子注入 TiNi 合金后使合金的耐腐蚀性得到了提高,其原因为 50~70 nm 范围内产生 TiN 的过渡层。此外,Nb 离子注入 TiNi 合金后,表面生成了 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合氧化膜提高了合金的硬度,同时提高了合金的抗氧化能力降低了氧化磨损的概率从而提高了合金的耐磨性^[49]。

4 TiNi 基记忆合金的中子辐照效应

近年来有关于中子辐照效应已有了较多的研究。中子辐照后 TiNi 合金的马氏体相变温度向低温方向偏移,当辐照剂量足够高时马氏体相变受到抑制,马氏体相变消失^[50-53]。中子辐照后 M_s 和 M_f 迅速降低的原因归结为辐照过程使合金中的长程有序度降低。赵兴科^[54]研究了中子辐照对 TiNi 合金力学性能的影响,研究结果表明中子辐照后合金的弹性模量随辐照剂量的增加而降低,该现象来自辐照引发的合金晶格原子的不稳定性。Matsukawa 等^[55]研究了中子辐照对 TiNi 合金力学性能的影响,随着辐照剂量的增加,合金的屈服强度增加,应力-应变滞后减小,当辐照剂量达到 $1.2 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$ 时,合金由非线性超弹性逐渐转变为近似线性超弹性,这一现象可能是由辐照引入的大量非晶纳米相导致的。

5 结束语

近年来,TiNi 基形状记忆合金的带电粒子辐照效应研究以及离子表面改性日益受到重视,辐照效应可分为质子、电子、离子、中子和 γ/X 射线辐照效应,目前关于 γ/X 射线的研究较少,有待进一步的研究和探索。

(1)辐照效应会对合金的微观组织结构产生影响,在辐照过程中引入点缺陷,点缺陷的运动和聚集会产生多种类型缺陷,缺陷的富集会导致分层、新相甚至非晶相的产生,微观组织的变化会进而影响合金的马氏体相变行为、力学性能和形状记忆效应。

(2)目前 TiNi 基形状记忆合金辐照效应的研究仍存在问题,首先,带电粒子辐照对形状记忆合金组织结构和马氏体界面的规律和影响机制不明,虽然目前已经获得了一些结论,但是还没有获得完整且明确的组织演化过程和机理。其次,辐照效应对马氏体相变影响的结果存在矛盾,这种矛盾的产生在于没有抓

住辐照后的马氏体相变独特性,辐照后马氏体相变热力学、动力学、晶体学及相变机制还未研究清楚。最后,对于形状记忆效应等功能特性的研究较少。

(3)记忆合金空间粒子辐照研究才刚刚起步,研究匮乏,亟待深入,仍需建立辐照参数-微结构特征-相变-功能特性的内在联系以保证航天器在空间辐照环境中安全、高效的运行。

参考文献

- [1] BOURDARIE S, XAPSOS M. The near-earth space radiation environment[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2008, 55(4): 1810-1832.
- [2] LI Q, YU J Y, SUN X D. Study on preparation and anodic oxidation of gradient porous NiTi alloy[J]. Advanced Materials Research, 2012, 430/432: 1373-1377.
- [3] LOKOV A I, KASHIN O A, KUDRYAVTSEVA Y A, et al. Effect of plasma immersion ion implantation in TiNi implants on its interaction with animal subcutaneous tissues [C]//Proceedings of the International Conference on Physics of Cancer: Interdisciplinary Problems and Clinical Applications, Tomsk Russia, 2016: 1-5.
- [4] 闻雅,马超,李远,等. 注入剂量对 W 离子注入改性 TiNi 合金耐腐蚀性的影响[J]. 热处理技术与装备, 2015, 36(5): 23-26.
WEN Y, MA C, LI Y, et al. Effect of implantation dose on corrosion resistance of TiNi alloy modified with W ion implantation [J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2015, 36(5): 23-26.
- [5] 郭海霞,梁成浩,牟宗信. 离子注入 TiNiSMA 及 Co 合金耐腐蚀性与血液相容性研究[J]. 大连理工大学学报, 2002, 42(3): 301-305.
GUO H X, LIANG C H, MU Z X. Study of corrosion behavior and haemocompatibility of ion-implanted TiNi shape memory alloy and cobalt alloys[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2002, 42(3): 301-305.
- [6] OTSUKA K, WAYMAN C M. Shape memory materials[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1999: 246-247.
- [7] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of TiNi-based shape memory alloys[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(5): 511-678.
- [8] XU Z Y. Shape memory materials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11(1): 54-61.
- [9] MIYAZAKI S, FU Y Q, HUANG W M. Thin film shape memory alloys: fundamentals and device applications[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2009: 437-455.
- [10] JANI J M, LEARY M, SUBIC A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. Materials & Design, 2014, 56(4): 1078-1113.
- [11] LAGOUDAS D C. Shape memory alloys: modeling and engineering applications[M]. Texas: Springer Science and Business Media, 2008: 1-446.
- [12] YAMAUCHI K, OHKATA I, TSUCHIYA K, et al. Shape memory and superelastic alloys: technologies and applications [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011: 85-120.
- [13] KHALIL A J, REN X, EGGELER G. The mechanism of multi-stage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2002, 50(4): 793-803.
- [14] JAMES R D, WUTTING M. Magnetostriction of martensite [J]. Philosophical Magazine A, 1998, 77: 1273-1299.
- [15] KAKESHITA T, TAKEUCHI T, FUKUDA T, et al. Magnetic-field-induced martensitic transformation and giant magnetostriction in Fe-Ni-Co-Ti and ordered Fe3Pt shape memory alloys [J]. Materials Transactions, JIM, 2000, 41(8): 882-887.
- [16] GIANNUZZI L A, STEVIE F A. Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice[M]. Berlin: Springer, 2005.
- [17] WAS G S. Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys[M]. 2 ed. Berlin: Springer, 2016: 1-983.
- [18] WOLLANTS P, ROOS J R, DELAEY L. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics[J]. Progress in Materials Science, 1993, 37(3): 227-288.
- [19] AL-AQL A A, DUGHAIISH Z H, BAIG M R. Study of the martensitic transformation in shape-memory Nitinol proton-irradiated alloy by electrical resistivity measurements[J]. Materials Letter, 1993, 17: 103-108.
- [20] AL-AQL, DUGHAIISH Z H, BAIG M R, et al. Effect of aging and annealing on the electrical resistivity of proton irradiated Nitinol[J]. Physica B, 1995, 210: 87-90.
- [21] DUGHAIISH Z H. Effect of variation of proton beam energy on the martensitic transformation temperature of shape memory Nitinol alloy[J]. Materials Letters, 1997, 32(1): 29-32.
- [22] WANG Z G, ZU X T, LIU L J, et al. Effect of 18 MeV proton irradiation on the R-phase transformation in TiNi shape memory alloys[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2003, 211(2): 239-243.
- [23] WAGNER C N J, LEE D, BOLDRICK M S, et al. The structure of amorphous Ni50Ti50 alloys prepared by proton irradiation and mechanical alloying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 106(1): 81-84.
- [24] AYUB R, AFZAL N, AHMAD R. Phase transformation studies in unirradiated and proton beam irradiated Ni-Ti alloy between 25 and 100 °C [J]. Ogukisiogucak Magazine, 2012, 92(17): 2164-2172.
- [25] WANG H Z, YI X Y, ZHU Y Y, et al. Effects of proton irradiation on the microstructure and shape recovery characteristics of a NiTi alloy[J]. Materials Characterization, 2018, 40(1): 122-128.
- [26] WANG H Z, YI X Y, ZHU Y Y, et al. Atom redistribution and multilayer structure in NiTi shape memory alloy induced by high energy proton irradiation [J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 91-97.
- [27] AFZAL N, GHOURI I M, MUBARAK F E, et al. Mechanical response of proton beam irradiated nitinol[J]. Physica: B, 2011, 406(1): 8-11.
- [28] WANG Z G, ZU X T, FU Y Q, et al. Effects of proton irradiation on transformation behavior of TiNi shape memory alloy thin films[J]. Thin Solid Films, 2005, 474: 322-325.

- [29] GAO Z Y, WANG H Z, ZHU Y Y, et al. The martensitic transformation of Ti-Ni shape memory thin films under proton irradiation[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 584: 369-371.
- [30] WANG H Z, ZHAO Y D, MA Y H, et al. Effect of low-energy proton on the microstructure, martensitic transformation, and mechanical properties of irradiated Ni-rich TiNi alloy thin films [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2020, 27(4): 538-543.
- [31] MATSUKAWA Y, SUDA T, OHNUKI S. Microstructural change and mechanical property of neutron irradiated TiNi shape memory alloy[J]. *Science Report of the Research Institutes, Tohoku University*, 1997, 45(1): 336-343.
- [32] MORI H, FUJITA H. Temperature dependence of electron-irradiation induced amorphization of NiTi alloys[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 21(8): L494-L496.
- [33] MORI H, FUJITA H, FUJITA M. Electron irradiation induced amorphization at dislocations in NiTi[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1983, 22(2): 1400-1401.
- [34] MATSUKAWA Y, OHNUKI S. Electron irradiation effect on phase transformation in TiNi shape memory alloy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, 239: 261-266.
- [35] OKADA A, HAMADA K, MATSUMOTO T, et al. Electron irradiation effects on Ti-Ni shape memory alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1999(271/272): 189-193.
- [36] NEIMAN A A, MEISNER L L, LOTKOV A I, et al. Cross-sectional TEM analysis of structural phase states in TiNi alloy treated by a low-energy high-current pulsed electron beam[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327: 321-326.
- [37] MO H Q, ZU X T, HUO Y. Irradiation-induced changes of martensitic transformation temperatures in a TiNiNb shape memory alloy[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 428(1): 41-45.
- [38] WANG Z G, ZU X T, HUO Y, et al. Effect of electron irradiation and heat treatment on the multi-step transformation in a Ni-rich near-equiatomic TiNi alloy[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2004, 215: 436-442.
- [39] WANG Z G, ZU X T, FU Y Q, et al. Electron irradiation effect on the reverse phase transformation temperatures in TiNi shape memory alloy thin films[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005, 227: 337-342.
- [40] ZU X T, ZHANG C F, ZHU S, et al. Electron irradiation-induced changes of martensitic transformation characteristics in a TiNiCu shape memory alloy[J]. *Materials Letters*, 2003, 57: 2099-2103.
- [41] YEUNG K W K, POON R W Y, LIU X Y, et al. Corrosion resistance, surface mechanical properties, and cytocompatibility of plasma immersion ion implantation-treated nickel-titanium shape memory alloys[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2005, 75(2): 256-267.
- [42] GRANT D M, GREEN S M, WOOD J V. The surface performance of shot peened and ion implanted NiTi shape memory alloy [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(3): 1051.
- [43] LAGRANGE T B, GRUMMON D S, GOTTHARDT R. The influence of irradiation parameters on the behavior of martensitic titanium nickel thin films[J]. *MRS Proceedings*, 2002, 753: 681-686.
- [44] LAGRANGE T B, GOTTHARDT R. Microstructural evolution and thermomechanical response of Ni ion irradiated TiNi SMA thin films[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, 5(1): 313-318.
- [45] GRUMMON D S, GOTTHARDT R. Latent strain in titanium-nickel thin films modified by irradiation of the plastically-deformed martensite phase with 5 MeV Ni^{2+} [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(3): 635-646.
- [46] PELLETIER H, MULLER D, MILLER P, et al. Structural and mechanical characterisation of boron and nitrogen implanted NiTi shape memory alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 158/159: 309-317.
- [47] LIU X, WU S, CHAN Y L, et al. Structure and wear properties of NiTi modified by nitrogen plasma immersion ion implantation [J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2007, 444(1/2): 192-197.
- [48] SHEVCHENKO N, PHAM M T, MAITZ M F. Studies of surface modified NiTi alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 235(1/2): 126-131.
- [49] LI Y, ZHANG F, ZHAO T T, et al. Enhanced wear resistance of NiTi alloy by surface modification with Nb ion implantation [J]. *Rare Metals*, 2014, 33(3): 244-248.
- [50] HOSHIYA T, TAKADA F, ICHIHASHI Y, et al. Restoration phenomena of neutron-irradiated TiNi shape memory alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1990, 130(2): 185-191.
- [51] HOSHIYA T, SHIMAKAWA S, ICHIHASHI Y, et al. Fast neutron irradiation of TiNi shape memory alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1991, 179/181(1): 1119-1122.
- [52] MUDGAL D, SINGH S, PRAKASH S. Restoration phenomena of TiNi shape memory alloys in a neutron irradiation environment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, 191/194: 1070-1074.
- [53] KIMURA A, TSURUGA H, MORIMURA T, et al. Effects of post-irradiation annealing on the transformation behavior of Ti-Ni alloys [J]. *Materials Transactions, JIM*, 1993, 34(11): 1076-1082.
- [54] 赵兴科. 中子辐照活化 TiNi 合金注磷层的显微组织与生物医学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002.
- ZHAO X K. Microstructures and bio-medical properties of P-implanted layer in neutron irradiated TiNi alloys [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2002.
- [55] MATSUKAWA Y, SUDA T, OHNUKI S, et al. Microstructure and mechanical properties of neutron irradiated TiNi shape memory alloy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 271/272(3): 106-110.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51731005, 51871079)

收稿日期: 2020-06-21; 修订日期: 2020-09-17

通讯作者: 高智勇(1976—), 男, 教授, 博士, 研究方向为马氏体相变与形状记忆效应, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号哈尔滨工业大学 10 号楼 402(150001), E-mail: sma@hit.edu.cn

(本文责编: 解 宏)