

形状记忆合金 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 中热弹性马氏体相变的相场模拟*

宋鹏程¹⁾ 柳文波²⁾ 陈磊³⁾ 张弛¹⁾ 杨志刚¹⁾

1) 清华大学材料学院先进材料教育部重点实验室, 北京 100084

2) 西安交通大学核科学与技术学院, 西安 710049

3) Department of Mechanical Engineering, Mississippi State University, MS 39762, USA

摘要 使用相场模拟方法研究了形状记忆合金 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 马氏体相变过程中的组织演变, 并与实验结果进行比较. 模拟发现, $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金马氏体相变后形成的特殊的弯曲状组织, 是由相变形成的四变体结构(quad-junction)中的变体对逐层叠加长大而成, 先后形成的变体层沿同一孪晶面生长, 并且先形成的变体层尺寸较大, 从而形成凸起的马氏体组织. 进一步研究得到, 马氏体变体中存在 6 组能够形成这种 quad-junction 的变体组合, 每一组合中有 4 个变体, 且两两之间形成 4 对不同的 1 类/2 类孪生变体对与 2 对复合变体对, quad-junction 由其中 4 种两两具有相同孪晶面法向的变体对组成, 且这 2 组孪晶面法向相互垂直.

关键词 相场模拟, 四变体结构, 孪生变体对, 形状记忆合金, 马氏体相变

中图法分类号 TG111.2, TG111.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2016)08-1000-09

PHASE-FIELD MODELLING OF THE MARTENSITIC TRANSFORMATION IN SHAPE MEMORY ALLOY $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$

SONG Pengcheng¹⁾, LIU Wenbo²⁾, CHEN Lei³⁾, ZHANG Chi¹⁾, YANG Zhigang¹⁾

1) Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2) School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

3) Department of Mechanical Engineering, Mississippi State University, MS 39762, USA

Correspondent: YANG Zhigang, professor, Tel: (010)62783203, E-mail: zgyang@tsinghua.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51471094) and National Basic Research Program of China (Nos.2015GB118000 and 2015CB654802)

Manuscript received 2015-12-15, in revised form 2016-05-15

ABSTRACT Applications of shape memory alloys require them have the ability to undergo back and forth through the solid-to-solid martensitic phase transformations for many times without degradation of properties (termed “reversibility”). Low hysteresis and small migration of transformation temperature under cycling are the macroscopic manifestation of high reversibility. By the crystallographic theory of martensite, materials with certain crystalline symmetry and geometric compatibility tend to form no-stressed transformation interface and have excellent functional stability. In the theory, several conditions that corresponding to extremely low hysteresis are specified. Stronger compatibility conditions which lead to even better reversibility have been theoretically proposed, those conditions are called “cofactor conditions”. Recently, for the first time, experimental results find out the

* 国家自然科学基金项目 51471094, 国家重点基础研究发展计划项目 2015GB118000 和 2015CB654802 资助

收到初稿日期: 2015-12-15, 收到修改稿日期: 2016-05-15

作者简介: 宋鹏程, 男, 1989 年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00643

shape memory alloy $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ that closely satisfy the cofactor conditions. Enhanced reversibility with thermal hysteresis of 2.045 °C, and the unusual riverine microstructure are found in $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$. However, their studies are limited to crystallographic analysis, and haven't provided enough details of microstructural evolution in martensitic transformation. Furthermore, it is the evolution of microstructures that leads to an extremely low thermal hysteresis in this alloy. Thus, making clear of evolution of microstructures in martensitic transformation in this alloy is of great importance. So, in the present work, the phase field method was applied, in which the microstructure is described by Landau theory of martensitic transformation, Khachaturyan-Shatalov's phase field microelasticity theory, and thermodynamics gradient to study the microstructural evolution of martensitic transformation in $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$, trying to figure out pathway of formation of the unusual microstructure with satisfying cofactor conditions. The simulation results show that during the martensitic transformation, quad-junctions composed of four different variants are formed. These junctions grow layer by layer, and the previously formed layer has larger size, thus leading to the formation of the experimentally reported "riverine" microstructure of martensite in $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$. Further analysis based on the crystallographic theory of martensitic transformation shows that in $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 6 groups of variants can form such kind of quad-junction, and each group of variants can form 4 kinds of type 1/type 2 twin pairs and two kinds of compound twin pairs. All of the quad-junctions in this transformation are composed of four of those 6 twin pairs in each variant group, and the twin walls of these four twin pairs are perpendicular to each other.

KEY WORDS phase-field model, quad-junction, twin variants pair, shape-memory alloy, martensitic transformation

形状记忆合金的服役环境要求其热弹性马氏体相变具有高的热循环性, 即: 在发生多次热弹性马氏体相变之后性能不会发生退化^[1-5]. 实验观察^[1]表明, 在多次相变过程中, 形状记忆合金存在相变点温度偏移的现象(一次循环相变中的相变点温度偏移为 $(A_s + A_f - M_s - M_f)/2$, A_s 和 A_f 分别为奥氏体转变的开始和终止温度, M_s 和 M_f 分别为马氏体转变的开始和终止温度), 而这种相变点温度偏移的大小可以直观反映材料热循环性的强弱. 这是由于相变点温度偏移反映了相变过程中母相与新相之间非连续应变相变导致的缺陷所耗散的能量, 而这些缺陷可能会成为相变过程中材料失效的引发点^[1,6]. 研究^[7-12]表明, 调整形状记忆合金的成分, 能够使合金满足特定的晶体学特征, 在相变过程中新相与母相可能发生连续应变相变, 从而减少缺陷的产生, 并减少这种形状记忆合金的相变点温度偏移量, 提高其相变热循环性能^[1,11,13].

目前, 大量关于提高形状记忆合金热循环性的研究, 主要集中在通过改变合金成分来改变合金的晶格参数(例如: Ni-Ti-Cu ^[7-9], Ni-Ti-Pt ^[10], Ni-Ti-Pd ^[11,14]等体系), 使合金满足特定的晶体学条件($l_2=1$, l_2 是马氏体相变拉伸矩阵特征中值^[7]), 从而提高合金的热循环性. 近年来, 在马氏体相变晶体学理论的基础上, 文献[13,14]中提出了更严格的晶体学条件(cofactor conditions), 满足该条件的合金具有优异的热循环性能和力循环性能^[1,15]. 最近, Yintao 等^[1]研究了

$\text{Au}_{27}\text{Cu}_{28}\text{Zn}_{45}$, $\text{Au}_{25}\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{45}$ 和 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金的相变热循环性, 结果表明, 最接近于满足 cofactor conditions 的 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金具有最出色的相变热循环性, 在加热-降温使发生往复热弹性马氏体相变达 16384 次的前提下所产生的相变点温度偏移仅为 2.045 °C. 这一结果是目目前得到的形状记忆合金中如此多次重复实验前提下的最低相变点温度偏移, 这也从实验上证明了 cofactor conditions 在形状记忆合金中马氏体转变过程中的重要性. 实验中还发现, 经过多次循环相变后, $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金呈现出不同的马氏体组织. 然而, Yintao 等^[1]并未提供该合金马氏体相变过程中组织演化的详细信息. 因此, 从计算的角度系统研究 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金马氏体相变过程, 对于理解其相变过程中的组织演化和提高其相变热循环性均具有重要意义.

形状记忆合金 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 因具有非常优异的热循环性能, 其组织转变行为备受关注. 在本工作中, 应用相场方法研究该合金的热弹性马氏体相变. 相场方法模拟固态相变特征演化的计算过程, 即为在体系总 Gibbs 自由能最小化的前提下, 求解描述相场的序参量关于时间变化的偏微分方程. 相场模拟作为一种介观尺度的数值模拟方法, 能够有效研究材料组织演化, 并被广泛应用到马氏体相变过程^[16-20]. $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金中, 母相具有立方 $L2_1$ 结构^[21], 新相马氏体具有单斜 $M18R$ 结构^[22], 它们在晶体对称性关系中具有母群与子群关系. 因此, 本工

作基于 Landau 理论^[23]、Khachaturyan-Shatalov's (KS) 微观弹性理论^[24]以及热力学梯度^[25,26]描述,建立了可以描述 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金马氏体转变过程的相场模型,用该模型研究了马氏体相变中的组织演化,重点讨论了马氏体相变中的四变体结构(quad-junction)的演化过程与实验^[1]中观察到的河流状(riverine)马氏体组织之间的联系。

1 相场模型的建立

1.1 相变晶体学分析

在 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 形状记忆合金中,马氏体相变为共格相变,母相到新相的晶格变化可以描述为两相间对应晶格向量的线性变化,该晶格变化可以用相变张量 \mathbf{F} 表示. 为便于计算,新相与母相的晶格向量都取在同一个直角坐标系中(为母相奥氏体晶格坐标系). 则表示两相变化的晶格向量的对应关系如下:

$$a_0 \left[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \right]^y \rightarrow a_1 [1 \ 0 \ 0]^a \quad (1)$$

$$a_0 [010]^y \rightarrow b_1 [010]^a \quad (2)$$

$$a_0 \left[\frac{9}{2} \ 0 \ \frac{9}{2} \right]^y \rightarrow c_1 [0 \ 0 \ 1]^a \quad (3)$$

式中, a_0 是奥氏体的晶格参数; a_1, b_1, c_1 是马氏体的晶格参数. 由以上对应关系可以得到相变张量 \mathbf{F} . 由于新相马氏体为单斜晶体结构, c_1 与 $a_1 b_1$ 所在的晶面不垂直,在计算 \mathbf{F} 的过程中应该将 $c_1 [0 \ 0 \ 1]^a$ 转变为 $c_1 [\cos\beta \ 0 \ \sin\beta]^a$ (β 是 c_1 与 $a_1 b_1$ 面之间的夹角).

两晶格向量间的线性变化由 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_h^y = \mathbf{e}_h^a$ 表示,其

中 \mathbf{e}_h^y 和 \mathbf{e}_h^a 分别代表奥氏体与马氏体的晶格向量; $h=1, 2, 3$ 分别对应式(1)~(3)中的 3 个向量. 对相变矩阵 \mathbf{F} 进行极分解,得到相变拉伸矩阵 \mathbf{U} 以及相变扭曲矩阵 \mathbf{Q} . 每一个相变拉伸矩阵对应一个新相变体,而在 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金中马氏体相变由 $\text{L2}_1 \rightarrow \text{M18R}$ 具有 12 个变体^[25,26],相变拉伸矩阵如表 1 所示.

在马氏体相变晶体学理论中,在满足一定的条件下由上述 12 个马氏体变体形成的任意变体对,能与奥氏体形成低弹性应变甚至无弹性应变的相界面^[9,14,27]. 任意相容孪生变体对 i 和 j (表示孪生变体间所形成的孪生面上两变体应变连续)的相变拉伸矩阵 \mathbf{U}_i 与 \mathbf{U}_j 满足^[14]:

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{U}_i - \mathbf{U}_j = \mathbf{a} \otimes \mathbf{n} \quad (4)$$

式中, \mathbf{Q} 为刚性旋转矩阵, \mathbf{a} 和 \mathbf{n} 分别为相容变体对之间形成变体对的切变方向以及孪生面法线方向. 根据 \mathbf{a} 和 \mathbf{n} 的取值不同, \mathbf{U}_i 与 \mathbf{U}_j 形成的变体对可以被分为 1 类孪生变体对、2 类孪生变体对、复合孪生变体对、非常规(non-conventional)孪生变体对以及 non-generic 孪生变体对^[9,27]. Non-generic 孪生变体对表示式(4)只在特殊条件下才有解. 从 KS 微观弹性理论^[22]出发,满足式(4)的相容变体对形成的连续应变孪生面所导致的应变能最低.

由马氏体相变晶体学理论^[28-30],满足上述条件的变体对 \mathbf{U}_i 与 \mathbf{U}_j ,在不断细化变体尺寸的情况下能不断减小与奥氏体形成相界面间的相变应变. 上述变体对与母相间形成的相容相面可以由以下公式来描述^[14]:

表 1 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金中马氏体变体对应的相变拉伸矩阵

Table 1 Stretch tensor for each martensite variant in shape memory alloy $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$

Variant	Stretch tensor	Variant	Stretch tensor	Variant	Stretch tensor
\mathbf{U}_1	$\begin{bmatrix} 1.0591 & 0.0073 & 0 \\ 0.0073 & 1.0015 & 0 \\ 0 & 0 & 0.9363 \end{bmatrix}$	\mathbf{U}_5	$\begin{bmatrix} 0.9363 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0015 & 0.0073 \\ 0 & 0.0073 & 1.0591 \end{bmatrix}$	\mathbf{U}_9	$\begin{bmatrix} 1.0015 & 0 & 0.0073 \\ 0 & 0.9363 & 0 \\ 0.0073 & 0 & 1.0591 \end{bmatrix}$
\mathbf{U}_2	$\begin{bmatrix} 1.0591 & -0.0073 & 0 \\ -0.0073 & 1.0015 & 0 \\ 0 & 0 & 0.9363 \end{bmatrix}$	\mathbf{U}_6	$\begin{bmatrix} 0.9363 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0015 & -0.0073 \\ 0 & -0.0073 & 1.0591 \end{bmatrix}$	\mathbf{U}_{10}	$\begin{bmatrix} 1.0015 & 0 & -0.0073 \\ 0 & 0.9363 & 0 \\ -0.0073 & 0 & 1.0591 \end{bmatrix}$
\mathbf{U}_3	$\begin{bmatrix} 1.0015 & 0.0073 & 0 \\ 0.0073 & 1.0591 & 0 \\ 0 & 0 & 0.9363 \end{bmatrix}$	\mathbf{U}_7	$\begin{bmatrix} 1.0591 & 0 & 0.0073 \\ 0 & 0.9363 & 0 \\ 0.0073 & 0 & 1.0015 \end{bmatrix}$	\mathbf{U}_{11}	$\begin{bmatrix} 0.9363 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0591 & 0.0073 \\ 0 & 0.0073 & 1.0015 \end{bmatrix}$
\mathbf{U}_4	$\begin{bmatrix} 1.0015 & -0.0073 & 0 \\ -0.0073 & 1.0591 & 0 \\ 0 & 0 & 0.9363 \end{bmatrix}$	\mathbf{U}_8	$\begin{bmatrix} 1.0591 & 0 & -0.0073 \\ 0 & 0.9363 & 0 \\ -0.0073 & 0 & 1.0015 \end{bmatrix}$	\mathbf{U}_{12}	$\begin{bmatrix} 0.9363 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0591 & -0.0073 \\ 0 & -0.0073 & 1.0015 \end{bmatrix}$

$$\mathbf{R}[f\mathbf{Q}\mathbf{U}_i + (1-f)\mathbf{U}_j] - \mathbf{I} = \mathbf{b} \otimes \mathbf{m} \quad (5)$$

式中, f 为 \mathbf{U}_i 在孪生变体对中所占的体积分数, $f = \frac{V_i}{V_i + V_j}$, V_i 与 V_j 分别为变体对 i 与变体 j 的体积; \mathbf{R} 表示变体对取向相对母相奥氏体的旋转矩阵; \mathbf{I} 表示母相奥氏体的相变拉伸矩阵; $\mathbf{b} \otimes \mathbf{m}$ 表示形成的相容相界面, \mathbf{b} 为马氏体变体对在相界面上的切变方向, \mathbf{m} 表示相界面法向. 在 cofactor conditions 理论中^[1,9,14], 上述变体对 \mathbf{U}_i 与 \mathbf{U}_j 如果满足 cofactor conditions, 则 f 在取 0 到 1 之间的任意值情况下, 式(5)均成立. 即在 \mathbf{U}_i 与 \mathbf{U}_j 形成的变体对中, 任意单个变体体积分数前提下, 均能与奥氏体间形成相容相界面, 从而排除相界面的相变应变, 同时变体对与变体对之间能够形成 quad-junction, 显著提高热弹性马氏体相变的热循环性能. 在 Au₃₀Cu₂₅Zn₄₅ 合金中, 通过式(4)的计算, 所形成的孪生变体对的类型如表 2 所示. 表中 I 表示 1 类孪生变体对, II 表示 2 类孪生变体对, C 表示复合孪生变体对, N 表示 non-conventional 孪生变体对, NM 表示无解或仅在特殊情况下有解^[9]. 所有的 1 类或者 2 类孪生变体对, 均同时既为 conventional 又为 non-conventional 孪生变体对.

Cofactor conditions 如下^[27]:

$$\lambda_2 = 1 \quad (6)$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{U}_i \text{cof}(\mathbf{U}_i^2 - \mathbf{I}) \mathbf{n} = 0 \quad (7)$$

$$\text{tr } \mathbf{U}_1^2 - \det \mathbf{U}_1^2 - 2 - \frac{1}{4} |\mathbf{a}|^2 > 0 \quad (8)$$

式中, $\lambda_2 = 1$, 表示母相与新相间存在相变不变面, $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ 是相变矩阵 \mathbf{U}_1 的特征值. 式(7)与(8)表示由变体 1 与任一与之满足式(4)的变体形成的孪生变体对, 在马氏体相变晶体学方程(5)中, f 取 [0,1] 中任意值均有与之对应的解 $\mathbf{b}, \mathbf{m}, \mathbf{R}$.

1.2 相场模型

相场方法被广泛应用到扩散与非扩散相变过程组织演化的模拟^[31,32]. 形状记忆合金 Au₃₀Cu₂₅Zn₄₅ 中热弹性马氏体相变为非扩散型相变, 组织形貌的演化过程主要受相变应变能的变化控制. 相变本征应变作为计算相变应变能最重要的输入参数, 通过相变拉伸矩阵求得. 相变本征应变 \mathbf{E} 可以表示为^[20]:

$$\mathbf{E}(i) = \frac{\mathbf{U}_i^T \mathbf{U}_i - \mathbf{I}}{2} \quad (i = 1 \sim 12) \quad (9)$$

式中, $\mathbf{E}(i)$ 表示变体 i 的本征应变. 相变过程的模拟受体系总自由能变化控制, 包括体系的位能、相变应变能以及界面能. 在相场方法中, 通过 Time-dependent Ginsburg Landau (或者 Allen Cahn) 方程控制总的自由能的演化, 从而描述马氏体变体组织随时间的变化过程^[33-36].

在模拟中, 选用一系列的序参量 $\{\eta_1, \eta_2, \eta_3, \dots, \eta_{12}\}$ 用来描述母相 L2₁ ($\eta_i = 0, i = 1 \sim 12$) 向新相 M18R ($\eta_i = 1, i = 1 \sim 12$) 的相变过程. 体系的总自由能 G 可以表示为^[31]:

表 2 Au₃₀Cu₂₅Zn₄₅ 合金中马氏体变体对分类

Table 2 Martensitic variant twin type classification in shape memory alloy Au₃₀Cu₂₅Zn₄₅

Variant	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	C	C	N	I / II	I / II	I / II	I / II	NM	NM	NM	NM
2		N	C	I / II	I / II	I / II	I / II	NM	NM	NM	NM
3			C	NM	NM	NM	NM	I / II	I / II	I / II	I / II
4				NM	NM	NM	NM	I / II	I / II	I / II	I / II
5					C	NM	NM	I / II	I / II	C	C (N)
6						NM	NM	I / II	I / II	C (N)	C
7							C	C	C (N)	I / II	I / II
8								C (N)	C	I / II	I / II
9									C	NM	NM
10										NM	NM
11											C

Note: I / II means type I / II variant twin, C means compound variant twin, N means non-conventional variant twin, and NM means there is solution only under specific conditions^[9]

$$G = \int \left[g(\{\eta_i\}) + \sum_{i=1}^{12} \frac{\kappa_p}{2} (\nabla \eta_i)^2 \right] d^3r + E^{el} \quad (i=1\sim 12) \quad (10)$$

式中, 积分部分表示体系的位能与界面能, 其中 κ_p 表示界面能常数, E^{el} 表示马氏体相变诱导产生的弹性能, r 表示积分空间. 母相与新相的结构对称群为母群与子群关系, 相变的位能由6阶 Landau 多项式 g 表示如下^[20]:

$$g(\{\eta_i\}) = \frac{A}{2} \sum_{i=1}^{12} \eta_i^2 + \frac{B}{4} \sum_{i=1}^{12} \eta_i^4 + \frac{C}{6} \left(\sum_{i=1}^{12} \eta_i^2 \right)^3 \quad (11)$$

式中, A , B 和 C 是多项式参数, 受马氏体相变驱动能影响.

$\sum_{i=1}^{12} \frac{\kappa_p}{2} (\nabla \eta_i)^2$ 表示体系中由序参量的非均匀分布引起的界面能, 表现为结构序参量在界面处的数值梯度平方与梯度能系数的乘积. 在相变过程中新相与母相共存, 由此形成的整个体系结构上的非均匀性由序参量场表示. 其中相变本征应变场 $\varepsilon_{kl}^0(p)$ 表示为^[24]:

$$\varepsilon_{kl}^0(p) = \sum_{p=1}^{12} \mathbf{E}_{kl}(p) \eta_p^2 \quad (12)$$

式中, $\varepsilon_{kl}^0(p)$ 表示体系中各点处的相变应变变量, p 表示不同的变体, \mathbf{E}_{kl} 为相变本征应变矩阵的张量形式, η_p^2 表示体系中各点处的相组成. 由 KS 微观弹性理论求得^[24]. E^{el} 为^[14]:

$$E^{el} = \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{12} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(\mathbf{C}_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{kl}^0(q) - \mathbf{n}_i \sigma_{ij}^0(p) \mathbf{\Omega}_{jk} \sigma_{kl}^0(q) \mathbf{n}_l \right) \cdot \left\{ \widetilde{\eta}_p \right\}_k \left\{ \widetilde{\eta}_q \right\}_k \quad (13)$$

积分在倒易空间中完成, k 是倒易空间中的矢量模; \mathbf{n}_i 和 \mathbf{n}_l 是倒易空间中的单位向量; $\left\{ \widetilde{\eta}_p \right\}_k$ 和 $\left\{ \widetilde{\eta}_q \right\}_k$ 分别为 $\eta_i(r)$ 和 $\eta_j(r)$ 的 Fourier 变换形式; \mathbf{C}_{ijkl} 为材料的弹性模量四阶张量; $\sigma_{ij}^0(p) = \mathbf{C}_{ijkl} \varepsilon_{kl}^0(p)$, $\sigma_{kl}^0(q) = \mathbf{C}_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0(q)$, $\mathbf{\Omega}_{jk}^{-1} = \mathbf{C}_{ijkl} \mathbf{n}_i \mathbf{n}_l$.

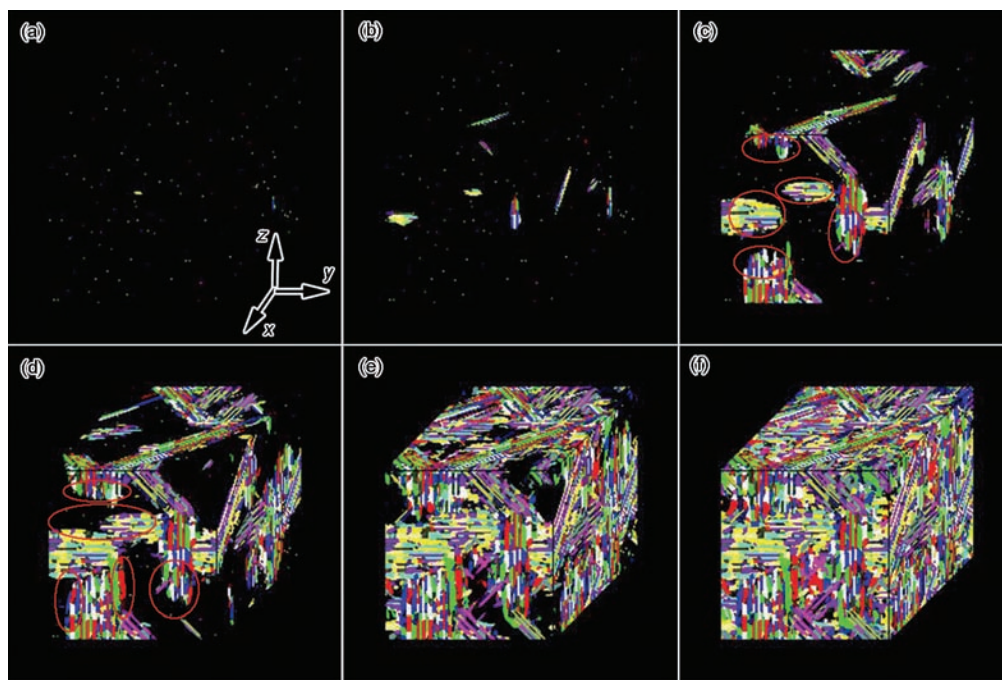
2 结果与讨论

在本工作的模拟中, 模拟体系的大小为 $128 \times 128 \times 128$ 立方点阵, 模拟中所有的参数均为归一化处理后的无量纲参数. 奥氏体晶格参数^[1]: $a_0 = (61.606 \pm 0.007)$ nm, 马氏体晶格参数^[1]: $a_1 = (44.580 \pm 0.014)$ nm, $b_1 = (57.684 \pm 0.003)$ nm, $c_1 = (406.980 \pm 0.001)$ nm, $\beta = 86.80 \pm 0.0015$ ($^\circ$). 界面能常数 $\kappa_p = 0.1$ 以及 Landau 自由能常数 $A=0.1$, $B=-3.2$, $C=2.1$, 数值模拟中的空间步长 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1.0$ (1 μm) (括号内为模拟对应的

实际尺寸)以及相变形核阶段时间步长 $\Delta t = 0.0025$, 相变长大阶段时间步长 $\Delta t = 0.01$, 材料弹性模量 $C_{11} = 40.8$ (136 GPa), $C_{12} = 39.0$ (130 GPa), $C_{44} = 15.9$ (52.9 GPa) (括号内对应弹性模量的实际值^[21,22]). 模拟中假设整个体系弹性性质各向同性, 新相与母相的弹性模量取相同的值. 在计算体系弹性能时, 需通过 Voigt Notation 原则将二阶弹性模量转变为式 (13) 中四阶弹性模量. 为排除计算中预先设定新相核给模拟带来的影响, 计算中使用了随机形核的方式开始新相的形核与长大过程.

$\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金中马氏体相变的组织演化过程的相场模拟结果如图 1 所示. 黑色部分为未发生转变的母相组织, 彩色的板条状组织为不同的马氏体变体, 均为截面图. 坐标系 x, y, z 轴分别对应母相晶向 [010], [001], [100]. 从图 1a 可见, 马氏体开始在截面中出现, 表示内部某处形核的马氏体长大到截面处并在该面上的形貌. 随着计算步数的增加, 相变伴随典型马氏体板条结构的生长并倾向于形成以 4 个不同变体组成的 quad-junction, 且与母相奥氏体形成“河流状 (riverine)”的弯曲界面, 如图 1c 和 d 中的 yz 面中红色圆圈标记所示, 这与 Yintao 等^[1] 在实验中观察到的高周循环相变后对应的 riverine 相界面, 以及对其微观组织的推论和分析基本符合. Yintao 等^[1] 认为, riverine 的弯曲相界面是由孪生变体对与母相奥氏体形成的三变体结 (triple-junction) 以及孪生变体对之间形成的 quad-junction 共同形成. 在图 1c 中的 yz 截面上, 存在多处由马氏体板条组织与奥氏体之间形成的弯曲相界面. 模拟结果表明, 这种 riverine 弯曲相界面的形成, 的确与 quad-junction 的变体对长大过程有关.

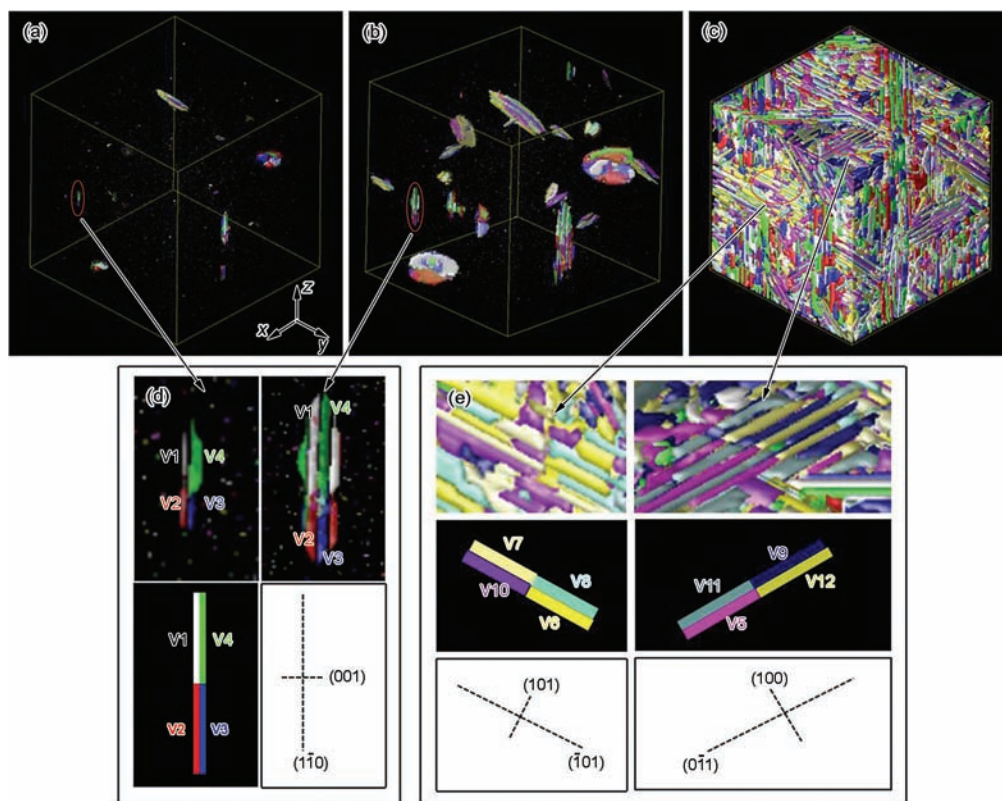
$\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金中马氏体相变的组织演化过程的三维立体图像及局部放大像如图 2 中所示. V1~V4 分别表示变体 1~4. 由马氏体相变晶体学理论计算^[14] 可知, 变体 1 与变体 3、变体 2 与变体 4 形成同一类型的孪生变体对, 同为 1 类或者 2 类变体对, 且具有相同的孪生面, 对应的晶面法向为 [110]. 类似的, 变体 1 与变体 4、变体 2 与变体 3 形成同一类型的孪生变体对, 同为 1 类或者 2 类变体对, 且具有相同的孪生面, 对应的晶面法向为 $[\bar{1}10]$. 变体 1 与变体 2、变体 3 与变体 4 形成同一类型的孪生变体对, 即复合变体对, 且具有相同的孪生面, 对应的晶面法向为 [001]. 变体形貌及其在图 2a~c 中的变化表明, 在 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金中马氏体组织通过 quad-junction 中马氏体板条的长大以及逐层叠加生长进行. 由以



Color online

图 1 相场模拟中形状记忆合金 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 马氏体相变的组织演化

Fig.1 Phase-field modelling of the microstructure evolution of martensitic transformation in shape memory alloy $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ under computing steps of 4000 (a), 5000 (b), 7000 (c), 8000 (d), 9000 (e), 10000 (f) (Red circles in Figs.1c and d mark the riverine microstructures)



Color online

图 2 形状记忆合金 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 中马氏体相变的组织形貌演化的三维图像及局部放大像

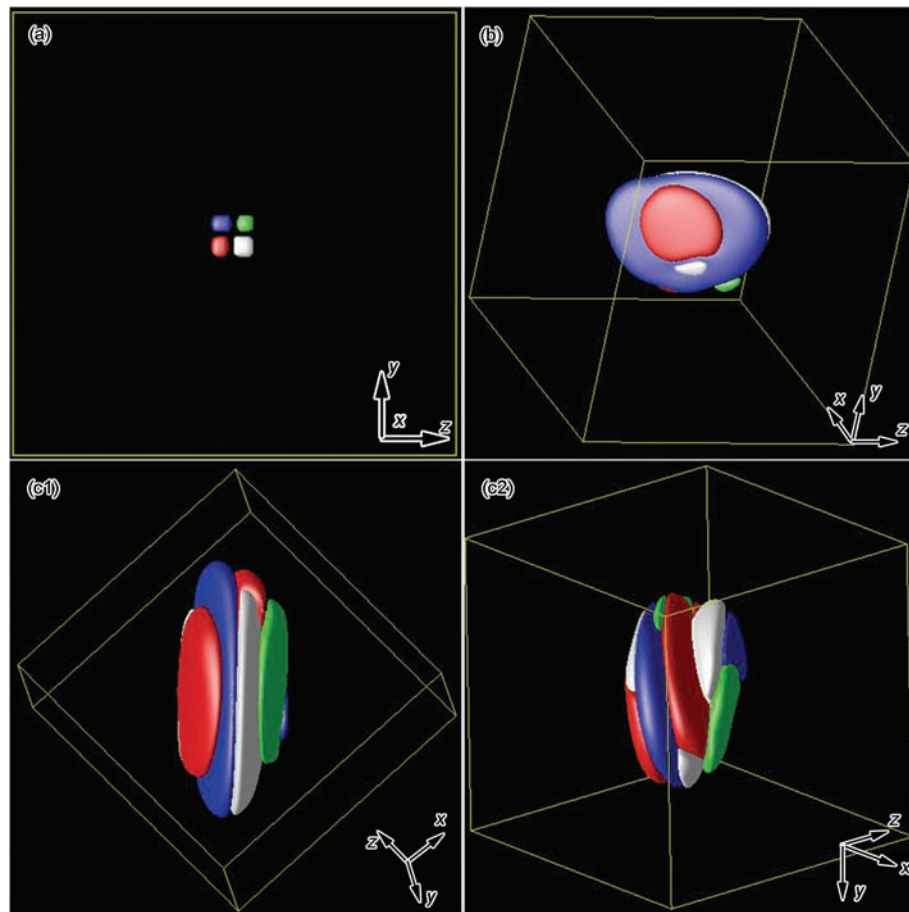
Fig.2 3D morphology evolutions of martensitic transformation in shape memory alloy $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ under computing steps of 4000 (a), 5000 (b), 10000 (c), magnifications of quad-junction marked by red circles in Figs.2a and b (d) and Fig.2c (e), as shown by those arrows

上分析,图2d中放大图对应图2a和b中红圈标记处的quad-junction,该结构由2对类型为1类或者2类的变体对(V1, V4), (V2, V3), 以及(V1, V2)和(V3, V4) 2对复合变体对组成. 由前述可知,quad-junction中类型相同的2对变体对具有相同的孪晶面法向,不同类型的变体对孪晶面法向相互垂直.图2e中放大图对应图2c中另外2种quad-junction分别由变体组6, 7, 8, 10以及变体组5, 9, 11, 12组成. 与图2d中的quad-junction结构类似,在变体组6, 7, 8, 10中,形成junction的变体对分别有(V6, V10), (V7, V8)以及(V7, V10), (V6, V8). 与图2d中马氏体结构不同的是,此处形成quad-junction的4对变体对皆为1类或者2类变体对,相同的是前2组具有相同的孪晶面法向 $[\bar{1}01]$ 与后2组的共同孪晶面法向 $[101]$ 相互垂直. 由变体组5, 9, 11, 12形成的quad-junction中,形成的变体对(V5, V11), (V9, V12)均为1类或者2类变体对,具有相同的孪晶面法向 $[0\bar{1}1]$, (V5, V12)和(V9, V11)均为复合变体对,具有相同的孪晶面法

向 $[0\bar{1}1]$,且2组孪晶面法向相互垂直.

为了更清晰地展现quad-junction的演化过程,以图2d中的结构为例,在模拟体系中预先设置变体的核,其演变过程如图3所示,其中不同的颜色表示不同的变体.可见,quad-junction通过变体沿着孪生面不断长大同时逐层叠加进行演化生长.在这种逐层叠加长大的马氏体板条组织中,先形成的变体对与后形成的变体对具有相同的长大方向,即都沿着孪生面长大,且在此方向上,先形成的变体对尺寸相对较大,两边再不断出现尺寸相对较小的叠加上层,便形成了马氏体变体组织与母相间的弯曲相界面.这与图1c和d中 y_z 截面上的弯曲相界面组织一致,进一步证明了Yintao等^[1]在实验中观察到的出色相容性(super compatibility)对应的riverine组织,也即马氏体与母相间的弯曲相界面是由quad-junction中变体沿相同孪晶面生长以及逐层叠加过程共同导致的.

根据马氏体相变晶体学理论,在 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合



Color online

图3 由变体1~4组成的quad-junction的生长过程组织演化

Fig.3 Growth of quad-junction composed of variants 1~4 under computing steps of 100 (a), 2000 (b), 3000 (c1, c2) (Figs.3c1 and c2 corresponding to the simulation results of the same computing step with different view directions)

金中, 可能形成的 quad-junction 的变体组合以及组合中变体间形成的 1 类、2 类以及复合类变体对如表 3 所示. 可以看出, 图 2 中所列举的 3 种 quad-junction 均为变体组中的 2 对 1 类或者 2 类变体对与 2 对复合变体对形成相互垂直的孪生面, 如图 2d 和 e 所示.

以变体组 1, 2, 3, 4 形成的 quad-junction 为例, 变体组中的任意 2 个变体都满足马氏体相变晶体学理论公式(4), 即任意 2 个变体都能形成相容变体对.

$$Q_2 \cdot U_2 - U_1 = a_1 \otimes n_1 \quad (14-1)$$

$$Q_3 \cdot U_3 - U_2 = a_2 \otimes n_2 \quad (14-2)$$

$$Q_4 \cdot U_4 - U_3 = a_3 \otimes n_3 \quad (14-3)$$

$$Q_1 \cdot U_1 - U_4 = a_4 \otimes n_4 \quad (14-4)$$

式(14-1)~(14-4)均有解, 且可以得到表示孪生面法向的 n_1, n_2, n_3, n_4 在同一平面上, $Q_1 Q_2 Q_3 Q_4 = I$. 即从晶体学角度来看, 变体组合满足形成 quad-junction 的所有条件. 同时, 马氏体相变

中, 组织形貌的演化主要受弹性应变能以及界面能最小化的过程控制. 在相场模拟中, 弹性应变能由 KS 微观弹性理论描述, 如式(13)所示. 令式(13)中:

$$C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^0(p) \varepsilon_{kl}^0(q) - n_i \sigma_{ij}^0(p) \Omega_{jk} \sigma_{kl}^0(q) n_l = B(n) \quad (15)$$

表示组织形貌与弹性应变能的关系. 则组织形貌总朝着使得 $\frac{\partial B(n)}{\partial n} = 0$ 的方向进行, 也即是向着使得弹性应变能最小的方向进行. 并且由式(15)可求得马氏体变体与母相间形成的相变惯习面. 而对式(15)中的相变应变做一些相应改动, 取一个马氏体变体为参照, 求得另一与之形成孪生变体对的变体应变, 代入 $\frac{\partial B(n)}{\partial n} = 0$, 可求得孪生变体对的最小弹性应变能面, 也即孪生面. 由上述方法可得图 2d 和 e 中的孪生面满足 $\frac{\partial B(n)}{\partial n} = 0$, 即引起弹性应变能最低的状态. 可知上述马氏体组织演化形成的 quad-junction 不仅满足晶体学条件, 同时也满足应变能最

表 3 Au₃₀Cu₂₅Zn₄₅ 合金中可能形成的 quad-junction 的马氏体变体组以及变体组内变体间可能形成的 1 类、2 类或者复合孪生变体对以及它们对应的孪生面法向

Table 3 Possible variant groups for quad-junction and type 1 / type 2 and compound twin pairs and the corresponding twinning axes for Au₃₀Cu₂₅Zn₄₅ alloy, with the middle eigenvalue of martensitic phase transformation introduced transformation tensor $\lambda_2 = 1.0006 \pm 0.0002$

Quad-junction variant group	Type 1 / type 2 variant twin	Compound variant twin	Twin wall normal
1, 2, 3, 4	(1, 3) (2, 4)	(1, 2) (3, 4)	[110]
	(1, 4) (2, 3)		[$\bar{1}\bar{1}0$]
1, 2, 6, 7	(1, 6) (2, 7)	(1, 2) (6, 7)	[011]
	(1, 7) (2, 6)		[$\bar{0}\bar{1}\bar{1}$]
3, 4, 9, 11	(3, 9) (4, 11)	(3, 4) (9, 11)	[100]
	(3, 11) (4, 9)		[$\bar{1}01$]
			[101]
5, 8, 10, 12	(5, 10) (8, 12)	(5, 12) (8, 10)	[010]
	(5, 8) (10, 12)		[110]
			[$\bar{1}\bar{1}0$]
5, 9, 11, 12	(5, 9) (11, 12)	(9, 11) (5, 12)	[001]
	(5, 11) (9, 12)		[011]
			[$\bar{0}\bar{1}\bar{1}$]
6, 7, 8, 10	(6, 10) (7, 8)	(6, 7) (8, 10)	[100]
	(6, 8) (7, 10)		[$\bar{1}01$]
			[101]

低条件. 即实验中观察到的 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金马氏体相变后的弯曲状形貌组织, 也对应了合金中相变应变能最低的状态.

3 结论

(1) 建立了描述 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金中马氏体相变过程的相场模型, 并使用该模型模拟了马氏体相变中的组织演化过程, 模拟结果与实验结果基本一致.

(2) 模拟结果显示, 形状记忆合金 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 热弹性马氏体相变过程中, 马氏体倾向于形成由4个不同变体组成的 quad-junction. 马氏体变体中, 一共存在6组能够形成 quad-junction 的变体组合, 每一变体组合内, 变体间形成4种1类或者2类孪生变体对和2种复合变体对, 而 quad-junction 由其中4种两两具有相同孪晶面法向的变体对组成, 且2组孪晶面法向相互垂直.

(3) 随着模拟时间的延长, quad-junction 变体对的逐层叠加以及先后形成的变体层沿同一孪晶面不断长大, 从而与奥氏体母相相间形成“河流状”弯曲相界面. 这一模拟结果可以解释实验中 $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{45}$ 合金多次热循环相变后对应的“riverine”组织的形成过程.

The Pennsylvania State University 吉彦舟博士在本工作模型建立过程中给予了大量的建议和帮助, 在此表示真诚的感谢.

参考文献

- [1] Yintao S, Xian C, Vivekanand D, Thomas W S, James R D. *Nature*, 2013; 502: 85
- [2] Walia H, Brantley W A, Gerstein H. *J Endod*, 1988; 14: 950
- [3] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, Moore J D, Gutfleisch M O. *Nature Mater*, 2012; 11: 620
- [4] Moya X, Stern-Taulats E, Crossley S, González-Alonso D, Kar-Narayan S, Planes A, Mañosa L D, Mathur N. *Adv Mater*, 2013; 25: 1360
- [5] Srivastava V, Song Y, Bhatti K, James R D. *Adv Energy Mater*, 2011; 1: 97
- [6] Kato H, Ozu T, Hashimoto S, Miura S. *Mater Sci Eng*, 1999; A264: 245
- [7] Cui J, Chu Y S, Famodu O O, Furuya Y, Hattrick-Simpers J, James R D, Ludwig A, Thienhaus S, Wuttig M, Zhang Z Y, Takeuchi I. *Nature Mater*, 2006; 5: 286
- [8] Zarnetta R, Takahashi R, Young M L, Savan A, Furuya Y, Thienhaus S, Maaß B, Rahim M, Frenzel J, Brunken H, Chu Y S, Srivastava V, James R D, Takeuchi I, Eggeler G, Ludwig A. *Adv Funct Mater*, 2010; 20: 1917
- [9] Bechtold C, Chluba C, de Miranda R L, Quandt E. *Appl Phys Lett*, 2012; 101: 091903
- [10] Zhang Z, James R D, Muller S. *Acta Mater*, 2009; 57: 4332
- [11] Delville R, Kasinathan S, Zhang Z Y, Humbeeck J V, James R D, Schryvers D. *Phil Mag*, 2010; 90: 177
- [12] Srivastava V, Chen X, James R D. *Appl Phys Lett*, 2010; 97: 014101
- [13] Ball J M, James R D. *Arch Ration Mech Anal*, 1987; 100: 13
- [14] Chen X, Srivastava V, Dabade V, James R D. *J Mech Phys Solids*, 2013; 61: 2566
- [15] Chluba C, Ge W W, Miranda R L, Strobel J, Kienle L, Quandt E, Wuttig M. *Science*, 2015; 348: 1004
- [16] Militzer M. *Current Opin Solid State Mater Sci*, 2011; 15: 106
- [17] Artemev A, Yi W, Khatchaturyan A G. *Acta Mater*, 2000; 48: 2503
- [18] Artemev A, Jin Y, Khatchaturyan A G. *Acta Mater*, 2001; 49: 1165
- [19] Artemev A, Jin Y, Khatchaturyan A G. *Phil Mag*, 2002; 82A: 1249
- [20] Gao Y, Zhou N, Wang D, Wang Y. *Acta Mater*, 2014; 68: 93
- [21] Tadaki T, Okazaki H, Yoshiyuki N, Shimizu K. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 935
- [22] Tadaki T, Okazaki H, Yoshiyuki N, Shimizu K. *Mater Trans JIM*, 1990; 31: 941
- [23] Salje E. *Ferroelectrics*, 1990; 104: 111
- [24] Khachaturyan A G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley-Interscience, 1983: 157
- [25] Cahn J W, Hilliard J E. *J Chem Phys*, 1958; 28: 258
- [26] Hillert M. *Acta Metall*, 1961; 9: 525
- [27] Bhattacharya K. *Microstructure of Martensite*. Cambridge: Oxford University Press, 2003: 66
- [28] Lieberman D S, Wechsler M S, Read T A. *J Appl Phys*, 1955; 26: 473
- [29] Bowles J S, Mackenzie J K. *Acta Metall*, 1954; 2: 129
- [30] Bowles J S, Mackenzie J K. *Acta Metall*, 1954; 2: 138
- [31] Chen L Q. *Annu Rev Mater Res*, 2002; 32: 113
- [32] Ji Y Z, Issa A, Heo T W, Saal J E, Wolverton C, Chen L Q. *Acta Mater*, 2014; 76: 259
- [33] Wang Y, Khachaturyan A G. *Acta Mater*, 1997; 45: 759
- [34] Wang Y Z, Khachaturyan A G. *Mater Sci Eng*, 2006; A438: 55
- [35] Olson G B. *Mater Sci Eng*, 1999; A273:11
- [36] Chu Y A, Moran B, Reid A C E. *Metall Mater Trans*, 2000; 31A: 1321

(责任编辑:肖素红)