



# MnFeCu 反铁磁形状记忆合金中 FCC-FCT 马氏体相变晶体学

王 林, 崔严光, 万见峰, 张骥华, 戎咏华

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘 要:** 反铁磁 MnFeCu 合金的形状记忆效应来自于 FCC-FCT 马氏体相变。相比于其他合金, MnFeCu 合金体系的点阵畸变度较小。通过极小形变近似理论计算点阵不变形变为孪晶切变的 FCC-FCT 马氏体相变的相关晶体学参数, 得到形式简单的解析解, 与实验测量结果相吻合。比较 ID 近似理论计算结果与经典的 WLR 理论计算结果, 可以发现前者是后者的高阶近似, 在点阵畸变度较小的情况下, 两者的精度几乎相同。由此可见, 对于点阵畸变度较小的合金体系, 应用 ID 近似理论预测相变晶体学极其便利, 可以给出形式简单且精度较高的解析解。

**关键词:** 形状记忆合金; MnFeCu 合金; ID 近似理论; FCC-FCT 马氏体相变; 晶体学; 孪晶切变; 点阵畸变度

中图分类号: TG145

文献标志码: A

## Crystallography of FCC-FCT martensitic transition in MnFeCu antiferromagnetic shape memory alloy

WANG Lin, CUI Yan-guang, WAN Jian-feng, ZHANG Ji-hua, RONG Yong-hua

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Shape memory effect in MnFeCu antiferromagnetic alloy comes from the FCC-FCT martensitic transformation (MT). Compared with many other alloys, MnFeCu alloys have small lattice distortion. The infinitesimal deformation (ID) approach theory was applied to study the crystallography of FCC-FCT MT with the twinning shear as the lattice invariant shear in the MnFeCu alloy. Simple analytical solutions were derived, which were in good agreement with the experiment results. Compared the calculated results with those obtained from the classical WLR theory, it was found that the former are the approximation by neglecting the higher-order terms of the latter. In the condition of small lattice distortion, they almost have the same accuracy. Therefore, for the alloys with small lattice distortion, ID approach theory can be applied to predicate the crystallography conveniently, which can derive simple analytical solutions with high accuracy.

**Key words:** shape memory alloy; MnFeCu alloy; ID approach theory; FCC-FCT martensitic transformation; crystallography; twinning shear; lattice distortion

自 BAIN<sup>[1]</sup>提出 Fe-C 合金中的 FCC-BCT 的马氏体相变机制以后, 研究者相继提出了多种以矩阵作为主要数学工具的马氏体相变晶体学理论, 其中 W-L-R 理论<sup>[2]</sup>和 B-M 理论<sup>[3]</sup>最为经典, 这两种理论成功解释了 {31015}<sub>h</sub> 惯习面的马氏体相变的原子位移机制。W-L-R 理论和 B-M 理论仅能做表象预测, 不能描述相变过程中原子的实际移动情况, 因此称之为表象理论。

有研究者在表象理论的基础上提出了极小形变(ID)近似的分析方法<sup>[4-10]</sup>。相关研究表明<sup>[11-12]</sup>: 使用微元形变近似, 惯习面总的形变应变分量为 0 时, 伴随马氏体相变的弹性应变能完全消失。ID 近似理论<sup>[4-5, 10]</sup>是通过寻找一个合适的应变矩阵, 使相变过程中的弹性应变能最小化, 从而确定马氏体相变的晶体学特征。ID 近似理论和表象理论在本质上是相同的<sup>[10]</sup>, ID 近

似理论仅仅是表象理论忽略高阶小量后近似的结果。在大部分情况下, 使用表象理论分析相变过程都无法得到解析解, 不可避免地要进行复杂的数值运算; ID 近似理论的优势就在于可以给出形式简单的解析解, 特别是在点阵畸变度较小的情况下, 使用 ID 近似理论分析马氏体相变晶体学会显得非常简单。但 ID 近似方法在分析某些点阵畸变度较大的马氏体相变时, 误差会相对较大<sup>[5]</sup>。MnFeCu 反铁磁合金具有单程、双程、磁控形状记忆效应, 是一种具有较强应用前景的反铁磁智能材料<sup>[13-14]</sup>。MnFeCu 合金体系中的相变类型为 FCC-FCT, 其点阵畸变度相对其他合金的畸变度来说较小<sup>[15-16]</sup>, 尽管这类相变比较简单, 但对其相变晶体学的研究还不多, 特别是在其相变晶体学中考虑孪晶切变的作用。本文作者将应用 ID 近似理论分析 MnFeCu 合金中的 FCC-FCT 马氏体相变, 将孪晶切变作为其点阵不变平面应变, 计算出相关的晶体学参数, 并与经典的表象理论计算出的结果进行比较。

### 1 理论计算模型

如果已知母相  $\alpha$  和生成相  $\gamma$  的点阵对应关系以及两相的点阵常数, 那么, 可以得到点阵畸变矩阵  $B$ 。在母相  $\alpha$  的正交坐标系中,  $B$  可以写成

$$B^\alpha = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{pmatrix} \quad (1)$$

式中: 上标  $\alpha$  表明是在母相的坐标系中。

KHACHATURYAN 等<sup>[11]</sup>和 MURA 等<sup>[12]</sup>研究表明: 在某个特定的坐标系  $x_1^n - x_2^n - x_3^n$  ( $n$  坐标系) 中, 如果对称应变张量  $F(S)$  满足

$$F_{11}^n(S) = F_{22}^n(S) = F_{12}^n(S) = 0 \quad (2)$$

当  $x_3^n$  垂直于惯习面时, 伴随形成  $\gamma$  生成相的产生的弹性应变能为 0。对称应变张量  $F$  在  $n$  坐标系中的分量  $F_{ij}^n$  和在  $\alpha$  坐标系中的分量  $F_{ij}^\alpha$  通常通过如下方程转换:

$$F_{ij}^n = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 a_{ki} a_{lj} F_{kl}^\alpha \quad (3)$$

式中:  $a_{ij}$  为方向余弦, 定义如表 1 所列。

大多数情况下, 无论如何选取  $n$  坐标系, 式(1)中  $B$  的对称应变分量都不能满足式(2)中的条件。因此, 必须在  $\gamma$  相中引入一个额外的形变, 也就是点阵不变形变。通过分析实验观察的结果, 这样的点阵不变形

表 1  $\alpha$  坐标系和  $n$  坐标系的方向余弦对应关系

Table 1 Direction cosines relationship between  $\alpha$  system and  $n$  system

$\alpha$	$a_{ij}$		
	$x_1^n$	$x_2^n$	$x_3^n$
$x_1^\alpha P[100]_\alpha$	$a_{11} = \cos \theta \cos \phi$	$a_{12} = -\sin \phi$	$a_{13} = \sin \theta \cos \phi$
$x_2^\alpha P[010]_\alpha$	$a_{21} = \cos \theta \sin \phi$	$a_{22} = \cos \phi$	$a_{23} = \sin \theta \sin \phi$
$x_3^\alpha P[001]_\alpha$	$a_{31} = -\sin \theta$	$a_{32} = 0$	$a_{33} = \cos \theta$

变就是在某个特定平面上沿着某个特定方向的简单切变, 大部分是滑移或者孪晶。因此, 可将畸变张量写成如下形式:

$$F=B+P \quad (4)$$

式中:  $B$  为点阵畸变矩阵,  $P$  为点阵不变切变矩阵。一共有 3 个未知数: 在  $\alpha$  坐标系中, 定义  $x_3^n$  方向的两个角度  $\theta$  和  $\phi$ , 以及点阵不变切变的切变量  $m$ 。在  $n$  坐标系中,  $F$  必须要满足式(2)中的条件, 共有 3 个独立的方程, 因此从理论上来说, 是可以解出式(4)中的 3 个未知量。

尽管上面的推导可以保证惯习面不畸变, 但不能保证惯习面不转动。也就是说, 式(2)仅仅是不变平面切变的必要条件, 而不是充分条件。为了保证惯习面不畸变不转动, 需要引入一个反对称旋转矩阵  $R$ , 在  $\alpha$  坐标系中,  $R$  的数值为

$$R^\alpha = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

式中:  $\omega_i (i=1, 2, 3)$  为未知旋转角度。

因此,  $\alpha$  坐标系中总的形状畸变矩阵可以写成

$$T^\alpha = R^\alpha + F^\alpha = R^\alpha + B^\alpha + P^\alpha \quad (6)$$

为了保证惯习面不变, 惯习面上的任意两个非平行向量在转变前后应保持不变, 在 ID 分析方法中, 这个条件可以写成

$$T^\alpha v^\alpha (i)=0, i=I, II \quad (7)$$

写成矩阵形式即为

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} v_1(i) \\ v_2(i) \\ v_3(i) \end{bmatrix} = 0, i=I, II \quad (8)$$

此方程组可以解出总的形变畸变矩阵  $T^\alpha$ , 而简单畸变和点阵不变切变矩阵  $F^\alpha$  可以通过式(2)和式(4)解出, 然后再根据式(6)就可以解出旋转矩阵  $R^\alpha$ , 这样所有的解都可以得出。

MnFeCu 合金中的惯习面方向和切变方向为  $(011)_\alpha [0\bar{1}1]_\alpha$ <sup>[17-18]</sup>, 孪晶切变是 MnFeCu 合金中马氏体相变的主要机制。

图 1 所示为马氏体孪晶形成的点阵畸变过程, 沿这两个方向的畸变在晶体学上是等价的。简单畸变矩阵可以写成

$$B_1^\alpha = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}_\alpha, B_2^\alpha = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix}_\alpha \quad (9)$$

式中:  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  为简单点阵畸变量, 可以通过 FCC 母相 ( $\alpha$  相) 和 FCT 马氏体相 ( $\gamma$  相) 的点阵常数计算得出,  $\alpha$  坐标系与 FCC 晶胞的主轴平行。

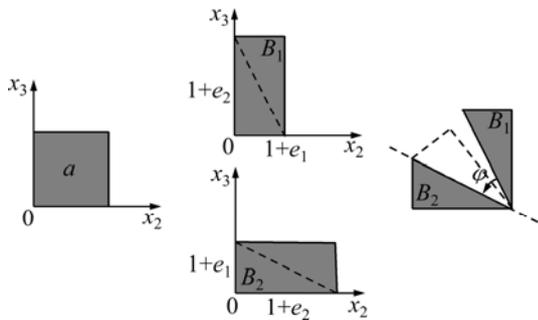


图 1 孪晶形变过程的示意图  
Fig. 1 Schematic illustration of twinning deformation

在图 1 中, 为了形成 FCC 马氏体相中的孪晶, 简单点阵畸变矩阵  $B_1$  对应的变体  $V_1$  必须旋转一个角度  $\phi$  才能与简单畸变矩阵  $B_2$  对应的变体  $V_2$  形成孪晶。通过简单的几何关系, 可以解出变体  $V_1$  的旋转矩阵  $\Phi$ 。在  $\alpha$  坐标系中, 旋转矩阵可以写成

$$\Phi^\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_2 + \varepsilon_1 \\ 0 & \varepsilon_2 - \varepsilon_1 & 0 \end{pmatrix}_\alpha \quad (10)$$

ID 分析方法中, 总的畸变矩阵形式为

$$T = R + B + P \quad (11)$$

在处理点阵不变切变为孪晶切变时, 总的畸变矩阵写成如下更为方便的公式:

$$T = R + f(\Phi + B_1) + (1-f)B_2 \quad (12)$$

式中:  $f$  为  $V_1$  在孪晶马氏体相中的体积分数。

定义点阵畸变矩阵  $F$  为

$$F = f(\Phi + B_1) + (1-f)B_2 \quad (13)$$

根据式(9)、(10)和(13), 可以计算出在  $\alpha$  坐标系中, 点阵畸变矩阵  $F^\alpha$  为

$$F^\alpha = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) & -f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \\ 0 & f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) & \varepsilon_1 + f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \end{pmatrix}_\alpha \quad (14)$$

式中:  $f$  为未知变量。

点阵畸变矩阵  $F$  在  $n$  坐标系中为  $F^n$ ,  $F^n$  中的相关分量要满足式(2)中的条件。根据表 1 中定义的方向余弦, 可以计算出  $n$  坐标系中的点阵畸变矩阵  $F^n$  中的所有分量, 因此式(2)中的条件为

$$\begin{cases} F_{11}^n = \varepsilon_1 \cos^2 \theta \cos^2 \phi + [\varepsilon_1 - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)] \cdot \cos^2 \theta \sin^2 \phi + [\varepsilon_1 + f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)] \sin^2 \theta = 0 \\ F_{22}^n = \varepsilon_1 \sin^2 \phi + [\varepsilon_1 - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)] \cos^2 \phi = 0 \\ F_{12}^n = -f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \cos \theta \sin \phi \cos \phi = 0 \end{cases} \quad (15)$$

式(15)为包含有 3 个未知数的 3 个联立的方程的方程组。因此可以通过解方程组得到惯习面指数和体积分数  $f$ 。解式(15)可以得到 4 组有效解, 与马氏体相变晶体学的结果保持一致。实际上, 由于晶体学对称性, 只有 2 组解在晶体学上是独立的, 这两组解被称为 S-I、S-II, 如表 2 所列。

如何得到取向关系, 以解 S-I 作为示例。因为体积分数  $f = \varepsilon_1 / (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ , 将其代入式(14)中得到

$$F^\alpha = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 2\varepsilon_1 & \varepsilon_1 \\ 0 & -\varepsilon_1 & 0 \end{pmatrix}_\alpha \quad (16)$$

再将式(5)和(16)代入到式(6)中, 得到

$$T^\alpha = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 2\varepsilon_1 & \varepsilon_1 - \omega_1 \\ -\omega_2 & -\varepsilon_1 + \omega_1 & 0 \end{pmatrix}_\alpha \quad (17)$$

根据解 S-I 中惯习面取向的形式, 惯习面上的两个非平行向量可以选取为

$$v^\alpha(I) = [001]_\alpha \\ v^\alpha(II) = \left[ -\left( \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \right)^{1/2}, \left( \frac{-\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{1/2}, 0 \right]_\alpha \quad (18)$$

结合式(7)、(17)和(18), 旋转矩阵的分量可以表示为

$$R^\alpha = \begin{pmatrix} 0 & [-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} & 0 \\ -[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} & 0 & -\varepsilon_1 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \end{pmatrix}_\alpha \quad (19)$$

比较式(19)和(5), 可以得到  $\omega_i (i=1, 2, 3)$  的值为

$$\begin{cases} \omega_1 = \varepsilon_1 \\ \omega_2 = 0 \\ \omega_3 = -[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} \end{cases} \quad (20)$$

将式(20)代入到式(17)中, 就可以得到  $\alpha$  坐标系中, 总的形变矩阵  $T^\alpha$ 。再根据表 1 中的方向余弦转换, 可以得到  $n$  坐标系中的总的形变矩阵  $T^n$  如下所示:

$$T^n = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\varepsilon_1[-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/\varepsilon_1]^{1/2} \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \end{pmatrix}_n \quad (21)$$

总的形变矩阵  $T^n$  中包含了沿着  $x_2^n$   $[(-\varepsilon_1/\varepsilon_2)]^{1/2}$ ,

$[(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/\varepsilon_2]^{1/2}, 0]_\alpha$  惯习面方向的切变分量  $T_{23}^n = -2\varepsilon_1[-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/\varepsilon_1]^{1/2}$  和垂直于惯习面方向的切变分量  $T_{33}^n = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ 。总的形变切变量大小为  $[(T_{23}^n)^2 + (T_{33}^n)^2]^{1/2} = |\varepsilon_2|$ , 在  $\alpha$  坐标系中的总的切变方向为  $[(-\varepsilon_1/\varepsilon_2)]^{1/2}, [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/\varepsilon_2]^{1/2}, 0]_\alpha$ 。

## 2 FCC-FCT 马氏体相变晶体学解析解

解 S-I 的所有值列在表 2 中, 重复同样的步骤,

表 2 ID 计算出的  $(011)_\alpha[0\bar{1}1]_\alpha$  方向的点阵不变切变为孪晶切变的 FCC-FCT 马氏体相变的解析解

Table 2 Analytical solutions obtained from ID approach for FCC-FCT martensitic transformation with twinning shear as LIS deformation

Item	Two sets of analytical solutions	
	S-I	S-II
Volume fraction of $V_1, f$	$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}$	$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$
Habit plane, $p$	$\left[ \begin{matrix} (-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2})^{1/2}, (\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2})^{1/2}, 0 \end{matrix} \right]_\alpha$	$\left[ \begin{matrix} (-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2})^{1/2}, 0, (\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2})^{1/2} \end{matrix} \right]_\alpha$
Total shape deformation matrix, $T^n$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\varepsilon_1[-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/\varepsilon_1]^{1/2} \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \end{pmatrix}_n$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -2\varepsilon_1[-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/\varepsilon_1]^{1/2} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \end{pmatrix}_n$
Twin shear direction, $d$	$\left[ \begin{matrix} -(-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2})^{1/2}, (\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2})^{1/2}, 0 \end{matrix} \right]_\alpha$	$\left[ \begin{matrix} -(-\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2})^{1/2}, 0, (\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2})^{1/2} \end{matrix} \right]_\alpha$
Shear deformation magnitude, $m_T$	$ \varepsilon_2 $	$ \varepsilon_2 $
Orientation relationship of $V_1$		
$R^\alpha + \Phi^\alpha$	$\begin{pmatrix} 0 & [-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} & 0 \\ -[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} & 0 & -\varepsilon_2 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \end{pmatrix}_\alpha$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & [-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 \\ -[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} & -\varepsilon_1 & 0 \end{pmatrix}_\alpha$
Angle $\gamma \wedge \alpha$		
[100]	$[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2}$	$[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2}$
[010]	$[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \varepsilon_2^2]^{1/2}$	$ \varepsilon_1 $
[001]	$ \varepsilon_2 $	$(-\varepsilon_1\varepsilon_2)^{1/2}$
Orientation relationship of $V_2$		
$R^\alpha$	$\begin{pmatrix} 0 & [-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} & 0 \\ -[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} & 0 & -\varepsilon_1 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \end{pmatrix}_\alpha$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & [-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \\ -[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2} & -\varepsilon_2 & 0 \end{pmatrix}_\alpha$
Angle $\gamma \wedge \alpha$		
[100]	$[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2}$	$[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2}$
[010]	$(-\varepsilon_1\varepsilon_2)^{1/2}$	$ \varepsilon_2 $
[001]	$ \varepsilon_1 $	$[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \varepsilon_2^2]^{1/2}$

可以得到解 S-II 的所有值。比较解 S-I 和 S-II 的形式可以发现, 解 S-II 实际上与解 S-I 是关于孪晶界面 (011)<sub>γ</sub> 的孪晶对称关系。

### 3 计算结果分析与讨论

根据 MnFeCu 的 XRD 的测量结果<sup>[19, 22]</sup>, 在高温时 (> A<sub>T</sub>) , FCC 母相(α 相)的点阵常数为 a<sub>α</sub>=0.3712 nm , 在低温时 (< A<sub>S</sub>) , FCT 马氏体相(γ 相)的点阵常数为 a<sub>γ</sub>=0.3752 nm , c<sub>γ</sub>=0.3634 nm。根据点阵常数, 计算 ε<sub>1</sub> 和 ε<sub>2</sub> 的值为

$$\varepsilon_1 = \frac{a_\gamma}{a_\alpha} - 1 = 0.0108 \quad (22)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{c_\gamma}{a_\alpha} - 1 = -0.0210 \quad (23)$$

将 ε<sub>1</sub> 和 ε<sub>2</sub> 的值代入到表 2 中, 可以得到 MnFeCu 合金中 FCC-FCT 马氏体相变的相关晶体学参数的数值解, 如表 3 所列。

另外, 根据 WLR 理论<sup>[2, 20]</sup>计算了相应的晶体学参数。SHIBATA-YANAGISAWA 等<sup>[20]</sup>计算了 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中立方-四方的马氏体孪晶切变过程, 与本研究中 MnFeCu 合金体系中孪晶型切变过程一致。根据 WLR 理论, 不变平面应变为孪晶切变的 FCC-FCT 马氏体相变的惯习面 *p* 和变体 V<sub>1</sub>(与 ID 分析方法中的 V<sub>1</sub> 对应)的体积分数 *f* 也有两组晶体学独立的解, 结果如表 4 所列。

表 4 中,

$$\eta_1 = a_\gamma / a_\alpha \quad (24)$$

$$\eta_2 = c_\gamma / a_\alpha \quad (25)$$

$$K = \sqrt{\frac{1 - \eta_1^2 \eta_2^2}{\eta_1^2 - 1}} \quad (26)$$

$$A = \frac{(\eta_1^2 - 1)(1 - \eta_2^2)}{1 - \eta_1^2 \eta_2^2} \quad (27)$$

$$\cos \gamma = \frac{1}{2} \sqrt{1 + A} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - A} \quad (28)$$

$$\sin \gamma = \frac{1}{2} \sqrt{1 + A} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - A} \quad (29)$$

将 MnFeCu 的点阵常数代入到式(24)~(29)中, 计算出的两组解如表 5 所列。

比较表 3 和 5 中体积分数和惯习面指数, 可以发现 ID 近似分析方法和 WLR 理论具有很高的一致性。以表 3 和 5 中的解 S-I 为例, 两种方法计算出的惯习面指数相差大约为 0.8816°, 变体 V<sub>1</sub> 的体积分数也非常接近。计算结果表明: ID 近似分析方法给出了晶体学表象理论几乎相同的结果。另外, ID 分析方法计算出的惯习面指数与 WANG 等<sup>[17]</sup>采用电镜直接观察到的惯习面指数相差也只有 1.0442°。

实际上, 在 MnFeCu 合金体系中, 发生 FCC-FCT 马氏体相变时, 晶体点阵畸变度很小<sup>[5]</sup>, 也就是说 |η<sub>1</sub> - 1| 和 |η<sub>2</sub> - 1| 均远小于 1。将表 4 中惯习面指数和体积分数的结果泰勒展开, 并忽略高阶小量, 可得到如表 6 所列结果。

在表 6 中, ε<sub>1</sub> = η<sub>1</sub> - 1, ε<sub>2</sub> = η<sub>2</sub> - 1, 并将惯习面指数归一化。

表 3 使用 ID 计算的 MnFeCu 合金中的晶体学参数的数值解

Table 3 Numerical solutions for MnFeCu alloy using ID approach

Item	Two sets of analytical solutions	
	S-I	S-II
Volume fraction of V <sub>1</sub> , <i>f</i>	0.3390	0.6610
Habit plane, <i>p</i>	[0.7161, 0.6980, 0]	[0.7161, 0, 0.6980]
Shear deformation direction, <i>d</i>	[-0.7161, 0.6980, 0]	[-0.7161, 0, 0.6980]
Shear deformation magnitude, <i>m<sub>T</sub></i>	0.0210	0.0210
Orientation relationship of V <sub>1</sub>		
[100] <sub>α</sub> ∧ [100] <sub>γ1</sub>	0.6018°	0.6018°
[010] <sub>α</sub> ∧ [010] <sub>γ1</sub>	1.3460°	0.6174°
[001] <sub>α</sub> ∧ [001] <sub>γ1</sub>	1.2040°	0.8622°
Orientation relationship of V <sub>2</sub>		
[100] <sub>α</sub> ∧ [100] <sub>γ2</sub>	0.6018°	0.6018°
[010] <sub>α</sub> ∧ [010] <sub>γ2</sub>	0.8622°	1.2040°
[001] <sub>α</sub> ∧ [001] <sub>γ2</sub>	0.6174°	1.3460°

表 4 WLR 理论计算出 FCC-FCT 相变的解析解

Table 4 Analytical solutions for FCC-FCT phase transition obtained from WLR theory

Item	Two sets of analytical solutions	
	S-I	S-II
Volume fraction of $V_1, f$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1 - \eta_1^2 \eta_2^2}{\eta_1^2 - \eta_2^2} \sqrt{1 - A^2}$	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{1 - \eta_1^2 \eta_2^2}{\eta_1^2 - \eta_2^2} \sqrt{1 - A^2}$
Habit plane, $p$	$\frac{1}{\sqrt{1 + K^2}} (1, K \cos \gamma, K \sin \gamma)_\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{1 + K^2}} (1, K \sin \gamma, K \cos \gamma)_\alpha$

表 5 WLR 理论计算 MnFeCu 合金体系得到的数值解

Table 5 Numerical solutions for MnFeCu alloy using WLR theory

Item	Two sets of analytical solutions	
	S-I	S-II
Volume fraction of $V_1, f$	0.3356	0.6644
Habit plane, $p$	[0.7141, 0.6998, 0.0152]	[0.7141, 0.0152, 0.6998]

表 6 忽略高阶小量后 WLR 理论的解析解

Table 6 Analytical solutions of WLR theory by neglecting high-order terms

Item	Two sets of analytical solutions	
	S-I	S-II
Volume fraction of $V_1, f$	$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}$	$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$
Habit plane, $p$	$\left[ \left( -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{1/2}, \left( \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \right)^{1/2}, 0 \right]_\alpha$	$\left[ \left( -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{1/2}, 0, \left( \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \right)^{1/2} \right]_\alpha$

比较表 2 和 6 中的公式, 可以发现 ID 的计算结果是 WLR 理论高阶近似, 很明显,  $|\eta_1 - 1|$  和  $|\eta_2 - 1|$  的值越趋近于零, ID 方法计算的结果越接近 WLR 理论的计算结果。KATO 等<sup>[4]</sup>研究表明: 在 ID 分析方法中, 当点阵畸变度( $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$ )数值的量级在  $10^{-2}$  量级时, 比如在合金体系 In-Tl<sup>[7]</sup>和陶瓷体系 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[20]</sup>中, ID 分析方法和表象理论分析方法的结果吻合程度都较高。而一般钢中的 FCC-BCT 马氏体相变, 点阵畸变度数值的量级大约在  $10^{-1}$  量级<sup>[21]</sup>, 如果使用 ID 分析方法, 计算出的结果与实验观测值偏差较大。

### 4 结论

1) 在研究的 MnFeCu 合金体系中, 高锰的 MnFeCu 合金的点阵畸变度在  $10^{-2}$  量级, 而且随着锰含量降低, 点阵畸变度越来越小, 中锰合金的点阵畸变度甚至达到  $10^{-3}$  量级。

2) 对于如此小的点阵畸变度, 应用 ID 近似理论,

可以给出形式简单而且不失精确性的解析解。通过 ID 近似理论计算了点阵不变形变为孪晶切变的 FCC-FCT 马氏体相变的相关晶体学参数, 得到了形式简单的解析解, 与实验测量结果相吻合。

3) 比较 ID 近似理论计算的结果与经典的 WLR 理论计算的结果, 可以发现前者是后者的高阶近似, 在点阵畸变度较小的情况下, 两者的精度几乎相同。因此, 对于 MnFeCu 合金等点阵畸变度较小的合金体系来说, ID 近似理论是一种预测相变晶体学特征的极其便利的分析手段。

### REFERENCES

[1] BAIN E C. The nature of martensite[J]. Trans AIME Steel Div, 1924, 70(1): 25-46.  
 [2] LIEBERMAN D S, WECHSLER M S, READ T A. Cubic to orthorhombic diffusionless phase change—Experimental and theoretical studies of AuCd[J]. Journal of Applied Physics, 1955, 26(4): 473-484.  
 [3] BOWLES J, MACKENZIE J. The crystallography of martensite

- transformations[J]. *Acta Metallurgica*, 1954, 2(1): 129–137.
- [4] KATO M, SHIBATA-YANAGISAWA M. Infinitesimal deformation approach of the phenomenological crystallographic theory of martensitic transformations[J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25(1): 194–202.
- [5] SHIBATA-YANAGISAWA M, KATO M. Crystallographic analysis of cubic (tetragonal) to monoclinic martensitic transformations based on the infinitesimal deformation approach[J]. *Mater Trans, JIM*, 1990, 31(11): 18–24.
- [6] LIANG Y, KATO H, TAYA M. Infinitesimal approach to the crystallography of martensitic transformation: Application to Ni-Ti[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43(6): 535–540.
- [7] NAVRUZ N, DURLU T. Crystallographic analysis of the fcc-to-fct martensitic transformation in an In-22.73 at.% Ti alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2001, 81(11): 751–756.
- [8] KATO H, LIANG Y, TAYA M. Stress-induced FCC/FCT phase transformation in Fe-Pd alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46(6): 471–475.
- [9] LEDBETTER H, DUNN M. Comments on a recent infinitesimal-deformation approach to martensite crystallography[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, 33(1): 203–203.
- [10] KELLY P M. Martensite crystallography — The apparent controversy between the infinitesimal deformation approach and the phenomenological theory of martensitic transformations[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(9): 1783–1786.
- [11] KHACHATURYAN A, SHATALOV G. Theory of macroscopic periodicity for a phase transition in the solid state[J]. *Soviet Phys. JETP*, 1969, 29(3): 557–561.
- [12] MURA T, MORI T, KATO M. The elastic field caused by a general ellipsoidal inclusion and the application to martensite formation[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1976, 24(5): 305–318.
- [13] ZHANG J H, PENG W Y, CHEN S P. Magnetic shape memory effect in an antiferromagnetic  $\gamma$ -Mn-Fe(Cu) alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(2): 022506.
- [14] ZHANG J H, PENG W T. The magnetic field induced strain without prestress and with stress in a polycrystalline Mn-Fe-Cu antiferromagnetic alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93: 122510.
- [15] KAUFMANN S, RÖBLER U K, HECZKO O, WUTTIG M, BUSCHBECK J, SCHULTZ L, FAHLER S, DRESDEN IFW. Adaptive modulations of martensites[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(14): 145702.
- [16] LIU D, KAJIWARA S, KIKUCHI T, SHINYA N. Atomic force microscopy study on microstructural changes by training in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2003, 83(25): 2875–2897.
- [17] WANG X Y, ZHANG J H. Structure of twin boundaries in Mn-based shape memory alloy: A HRTEM study and the strain energy driving force[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(15): 5169–5176.
- [18] WAYMAN C M. Introduction to the crystallography of martensitic transformations[M]. Macmillan, 1964.
- [19] WANG L, CUI Y G, WAN J F, RONG Y H, ZHANG J H, JIN X, CAI M M. In situ atomic force microscope study of high-temperature unwinning surface relief in Mn-Fe-Cu antiferromagnetic shape memory alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(18): 181901.
- [20] SHIBATA-YANAGISAWA M, KATO M, SETO H, ISHIZAWA N. Crystallographic analysis of the cubic-to-tetragonal phase transformation in the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(7): 503–509.
- [21] SUGIMOTO K I, USUI N, KOBAYASHI M, HASHIMOTO S I. Effects of volume fraction and stability of retained austenite on ductility of TRIP-aided dual-phase steels[J]. *ISIJ International*, 1992, 32(12): 1311–1318.
- [22] 元峰, 刘川, 耿正, 崔严光, 王林, 万见峰, 张骥华, 戎咏华. 锰基高温反铁磁形状记忆合金中马氏体逆相变的表面浮突研究[J]. *物理学报*, 2015, 64(1): 016801.
- YUAN Feng, LIU Chuan, GENG Zheng, CUI Yan-guang, WANG Lin, WAN Jian-feng, ZHANG Ji-hua, RONG Yong-hua. Study on surface relief related to reverse martensitic transformation in Mn-based high-temperature antiferromagnetic shape memory alloy[J]. *Acta Phys Sin*, 2015, 64(1): 016801.

(编辑 王超)