



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

智能材料的 马氏体相变与马氏体

万见峰 著



科学出版社



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

智能材料的马氏体相变与马氏体

万见峰 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书针对智能材料中的马氏体相变及马氏体,采用理论与实验相结合的方法对其热力学、动力学、形态学等进行多尺度探究,旨在促进新型智能材料的深入研究及应用开发。全书共8章:第1、2章论述马氏体相变的非线性特征及平均场理论;第3章基于量子力学研究马氏体预相变的晶格动力学;第4章利用第一性原理研究母相和马氏体的电子结构及稳定性;第5章研究相变、层错、长周期结构的热力学;第6章利用相场方法研究马氏体相变形态学的相场模拟;第7章多层次论述马氏体相界面科学与工程;第8章研究FCC-FCT马氏体相变的表面形貌特征。

本书可供材料科学和凝聚态物理及相关领域的科技人员和高校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

智能材料的马氏体相变与马氏体/万见峰著. —北京:科学出版社,2018.8
(博士后文库)

ISBN 978-7-03-058560-8

I. ①智… II. ①万… III. ①智能材料-马氏体相变-研究②智能材料-马氏体-研究 IV. ①TB381②TG113.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第191861号

责任编辑:裴育 陈婕 纪四穗 / 责任校对:张小霞

责任印制:师艳茹 / 封面设计:陈敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年8月第一版 开本:720×1000 1/16

2018年8月第一次印刷 印张:18 1/4

字数:350 000

定价:120.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《博士后文库》编委会名单

主 任 陈宜瑜

副主任 詹文龙 李 扬

秘书长 邱春雷

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

付小兵 傅伯杰 郭坤宇 胡 滨 贾国柱 刘 伟

卢秉恒 毛大立 权良柱 任南琪 万国华 王光谦

吴硕贤 杨宝峰 印遇龙 喻树迅 张文栋 赵 路

赵晓哲 钟登华 周宪梁

《博士后文库》序言

1985年,在李政道先生的倡议和邓小平同志的亲自关怀下,我国建立了博士后制度,同时设立了博士后科学基金。30多年来,在党和国家的高度重视下,在社会各方面的关心和支持下,博士后制度为我国培养了一大批青年高层次创新人才。在这一过程中,博士后科学基金发挥了不可替代的独特作用。

博士后科学基金是中国特色博士后制度的重要组成部分,专门用于资助博士后研究人员开展创新探索。博士后科学基金的资助,对正处于独立科研究生涯起步阶段的博士后研究人员来说,适逢其时,有利于培养他们独立的科研人格、在选题方面的竞争意识以及负责的精神,是他们独立从事科研工作的“第一桶金”。尽管博士后科学基金资助金额不大,但对博士后青年创新人才的培养和激励作用不可估量。四两拨千斤,博士后科学基金有效地推动了博士后研究人员迅速成长为高水平的研究人才,“小基金发挥了大作用”。

在博士后科学基金的资助下,博士后研究人员的优秀学术成果不断涌现。2013年,为提高博士后科学基金的资助效益,中国博士后科学基金会联合科学出版社开展了博士后优秀学术专著出版资助工作,通过专家评审遴选出优秀的博士后学术著作,收入《博士后文库》,由博士后科学基金资助、科学出版社出版。我们希望,借此打造专属于博士后学术创新的旗舰图书品牌,激励博士后研究人员潜心科研,扎实治学,提升博士后优秀学术成果的社会影响力。

2015年,国务院办公厅印发了《关于改革完善博士后制度的意见》(国办发〔2015〕87号),将“实施自然科学、人文社会科学优秀博士后论著出版支持计划”作为“十三五”期间博士后工作的重要内容和提升博士后研究人员培养质量的重要手段,这更加凸显了出版资助工作的意义。我相信,我们提供的这个出版资助平台将对博士后研究人员激发创新智慧、凝聚创新力量发挥独特的作用,促使博士后研究人员的创新成果更好地服务于创新驱动发展战略和创新型国家的建设。

祝愿广大博士后研究人员在博士后科学基金的资助下早日成长为栋梁之才,为实现中华民族伟大复兴的中国梦做出更大的贡献。



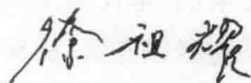
中国博士后科学基金会理事长

序 言

开发新型智能材料是我国近期国家科技发展规划中新材料领域需要强化的前沿技术内容之一,也是国际新材料研究领域的重要发展方向。智能材料中的马氏体相变与马氏体和材料的形状记忆效应(包括单程记忆效应、双程记忆效应及磁控记忆效应)、阻尼性能及超弹性等密切相关,对其进行研究无论是从相变基本原理还是从工程应用上考虑均具有积极的科学意义。

智能材料中的马氏体相变与传统钢铁材料有联系,也有很大的差异。该书针对智能材料中的马氏体相变及马氏体进行了多尺度研究,为新型智能材料的开发提供理论支撑,主要创新点及学术价值体现在以下几个方面:针对马氏体相变过程中的非线性特征,提出层错-软膜耦合的相变机制,提出通过马氏体相变和反铁磁相变相结合来调控弹性模量的新思路;利用第一性原理,从结合能、电子密度、键级、态密度、能级等角度对合金的电子结构及其稳定性进行深入的研究;基于电-声相互作用和磁-声相互作用对马氏体预相变进行系统研究,提出预相变的电-声机制,计算预相变的临界驱动力及磁场的影响;利用相场方法系统研究马氏体微观组织的演化规律;利用热力学、第一性原理、相场等方法系统研究马氏体相界面。这些工作有利于我们对马氏体相变基本原理有一个更深入全面的认识和了解。

在智能材料中,马氏体相变及马氏体的研究是一个重要分支,该书将理论研究与实验验证结合起来,充分利用第一性原理、量子力学、平均场理论、相场模拟等研究方法,从电子、晶格原子、介观等层次对智能材料中的马氏体相变进行了多尺度研究,在预相变研究、马氏体相界面科学与工程、马氏体形态学等方面可以形成新的研究思路,并建立新的相变理论,不仅拓展了研究思路和研究方法,同时也促进了相变研究及相变的工业应用。希望该书能为从事智能材料研究的科研工作者提供积极的帮助和参考,同时希望万见峰博士在今后的科研工作中继续努力,为相变科学与工程研究做出更大的贡献。



中国科学院院士

2016年8月于上海

前 言

马氏体相变与马氏体的研究在智能材料中具有重要地位。单程记忆效应、双程记忆效应以及磁控形状记忆效应均与马氏体相变有密切的关系。深入研究马氏体相变与马氏体有利于探究形状记忆效应的微观机制和探寻提高形状记忆效应的有效途径,最终目的是加快和扩展智能材料在工业领域的应用,更好地服务于人类社会。

本书从以下几个方面多层次、系统深入地研究马氏体相变:①马氏体相变的非线性特征,如非线性内耗、电阻、比热容等,探究马氏体相变的形核机制,定量描述形状记忆效应的非线性特征,探寻局域软模机理及非线性模量调控的方式;②非线性马氏体相变的平均场理论,基于序参量建立系统的自由能,分析相变的形核及长大过程;③马氏体预相变的晶格动力学,从量子力学的角度对预相变进行深入研究,包括预相变的驱动力、微观机制等,并对预相变过程中的比热容、磁化及阻尼效应进行分析和解释;④母相和马氏体的电子结构及稳定性,利用第一性原理计算马氏体相和母相的电子结构,更深入地分析相变结构稳定性的内在机理;⑤智能材料中的马氏体相变热力学,重点分析相变驱动力、层错热力学、过渡相的热力学稳定性以及相变热滞,为智能材料的热力学设计提供理论依据;⑥马氏体相变形态学的相场模拟,利用相场方法系统探究不同外场(包括拉应力、压应力,连续应力、循环应力,应变等)下马氏体等微观组织的演化规律,为合金成分-微观组织-性能一体化设计开辟道路;⑦马氏体相界面科学与工程,相界面与智能材料的物理性能密切相关,重点研究相界面热力学、相界面力学、马氏体孪晶相界面的电子结构及掺杂效应、相界面动力学、相界面的耗散结构特性等;⑧FCC-FCT马氏体相变的表面形貌学研究,利用原位实验方法研究马氏体正、逆相变过程中导致的表面形貌动态演化过程,进而阐述马氏体正、逆相变的微观机制。

研究智能材料中的马氏体相变与马氏体,涉及材料热力学、动力学、晶体学、力学、磁学及形态学等基本理论,同时需要相关实验的验证和支持;建立理论模型、进行数值模拟计算等也必须结合实验来进行比较,并加以可靠的分析和预测,这样才能为相变的工程应用提供有价值的技术支撑。事实上,在固态相变的研究过程中,理论工作与实验工作总是交织在一起,并相互促进,使得相变理论越来越丰富、相变的工程应用越来越广泛。

感谢国家自然科学基金委员会、国家留学基金管理委员会、上海交通大学和全国博士后科研流动站管理协调委员会给予的支持！同时，感谢给予作者帮助和支持的老师、同学和朋友！感谢家人的默默奉献！

由于作者水平有限，还有很多方面的研究没有深入开展，书中难免存在不妥之处，敬请广大读者批评指正。

（以下内容为模糊的印刷文字，无法准确识别，故在此处省略其具体内容。）

目 录

《博士后文库》序言

序言

前言

第 1 章 马氏体相变的非线性特征	1
1.1 引言	1
1.2 FCC-HCP 马氏体相变中的非线性特征	1
1.2.1 非线性阻尼和非线性模量	1
1.2.2 非线性电阻	3
1.3 形状记忆效应的非线性特征	4
1.3.1 物理模型	4
1.3.2 预应变的影响	7
1.3.3 晶粒尺寸的作用	8
1.3.4 单变体与训练	9
1.3.5 合金设计	9
1.4 FCC-FCT 马氏体相变中的非线性特征	12
1.4.1 非线性内耗	13
1.4.2 频率对模量的影响	16
1.4.3 升降温速率对模量的影响	18
1.4.4 非线性热效应	19
1.4.5 非线性模量的调控机制	21
1.4.6 模量-温度-成分相图	26
1.5 局域软模的相场验证	27
1.5.1 局域软模	27
1.5.2 相场模型方法	28
1.5.3 局域软模的演化过程	29
1.6 小结	36
参考文献	37
第 2 章 非线性马氏体相变的平均场理论	39
2.1 引言	39
2.2 FCC-HCP 马氏体相变的 Landau 理论	40

2.2.1	序参量的定义及描述	40
2.2.2	Landau 自由能	41
2.2.3	FCC-HCP 马氏体相变的分析与讨论	41
2.3	FCC-HCP 马氏体相变的层错-软膜耦合机制	46
2.3.1	马氏体正相变	46
2.3.2	马氏体逆相变	47
2.3.3	层错-软膜耦合机制	48
2.4	与 FCC-HCP 马氏体相变关联的反铁磁相变	50
2.4.1	室温下的 $M-H$ 曲线	50
2.4.2	不同磁场下的 $M-T$ 曲线及磁相图	51
2.4.3	不同升降温速率下的 $M-T$ 曲线及磁相图	53
2.4.4	Landau 模型	55
2.5	基于 FCC-FCT 马氏体相变与反铁磁相变耦合的应变分析	56
2.6	小结	57
	参考文献	58
第3章	马氏体预相变的晶格动力学	59
3.1	引言	59
3.2	马氏体预相变的电-声机制	59
3.2.1	系统的哈密顿量	59
3.2.2	马氏体预相变的驱动力	60
3.2.3	马氏体预相变的形核率	61
3.2.4	马氏体预相变的非线性特征	62
3.2.5	计算结果与讨论	63
3.3	马氏体预相变的磁-声机制	65
3.3.1	系统的哈密顿量	65
3.3.2	预相变的比热容	68
3.3.3	预相变的声子阻尼效应	69
3.3.4	预相变过程中的磁化率	71
3.4	ω 相变的电-声机制	74
3.4.1	ω 相变	74
3.4.2	系统的哈密顿量	74
3.4.3	ω 相变的驱动力	76
3.4.4	ω 相变的形核率	77
3.4.5	电荷密度波	78
3.4.6	ω 相变的非线性特征	79

5.3.1	层错能的计算	122
5.3.2	温度对层错能的影响规律	126
5.4	Fe 基合金过渡相的热力学稳定性	132
5.4.1	长周期结构的热力学计算模型	133
5.4.2	热力学计算结果与分析	136
5.5	FCC-FCT 马氏体相变热力学	137
5.5.1	热力学计算方法	137
5.5.2	计算结果与分析	139
5.6	马氏体相变热滞的理论计算	143
5.6.1	相变热滞的计算模型	143
5.6.2	Fe-Mn-Si 合金热滞的估算结果	146
5.7	小结	147
	参考文献	148
第 6 章	马氏体相变形态学的相场模拟	151
6.1	引言	151
6.2	晶粒尺寸对马氏体形态学的影响规律	152
6.2.1	单晶中马氏体相变的尺寸效应	152
6.2.2	多晶中马氏体相变的尺寸效应	154
6.2.3	马氏体单变体的尺寸效应	156
6.2.4	晶粒尺寸影响马氏体形态学的内在机理	158
6.2.5	应力状态对相变的影响	160
6.2.6	应变矩阵的类型对马氏体形态的影响	163
6.3	连续应力对马氏体形态学的影响规律	164
6.3.1	连续拉应力的影响	164
6.3.2	连续压应力的影响	173
6.4	循环应力下的马氏体形态学	183
6.4.1	循环拉应力	183
6.4.2	循环压应力	186
6.5	应变诱发马氏体相变	190
6.5.1	初始组织	190
6.5.2	正应变诱发马氏体相变	191
6.5.3	切应变诱发马氏体相变	192
6.5.4	应变诱发马氏体相变的微观机制	193
6.6	小结	195
	参考文献	196

第7章 马氏体相界面科学与工程	199
7.1 引言	199
7.2 马氏体相界面热力学	199
7.2.1 Fe-Mn-Si合金的共格界面能	199
7.2.2 含N的Fe-Mn-Si基合金的共格界面能	207
7.3 马氏体相界面的电子结构	212
7.3.1 马氏体孪晶界面的电子结构	212
7.3.2 过渡金属掺杂对马氏体孪晶界面电子结构的影响	215
7.3.3 稀土元素掺杂对马氏体孪晶界面电子结构的影响	220
7.4 马氏体相界面应力	223
7.4.1 初始组织状态	223
7.4.2 二维界面应力分析	224
7.4.3 切变模量的影响	226
7.5 马氏体相界面动力学	227
7.5.1 马氏体长大的二维界面运动方程	227
7.5.2 方程的求解	229
7.6 马氏体相变的界面吸引子模型	234
7.6.1 界面运动方程	235
7.6.2 相平面分析	235
7.6.3 界面运动方程的解	236
7.7 马氏体界面的耗散结构模型	240
7.7.1 构成耗散结构的条件	240
7.7.2 运动相界面的结构模型	241
7.8 小结	242
参考文献	244
第8章 FCC-FCT马氏体相变的表面形貌学研究	247
8.1 引言	247
8.2 基于孪晶切变的FCC-FCT马氏体相变晶体学	248
8.2.1 理论计算模型	248
8.2.2 FCC-FCT马氏体相变晶体学解析解	253
8.2.3 计算结果分析与讨论	254
8.3 FCC-FCT马氏体相变的原位金相观察	256
8.4 高温下FCC-FCT马氏体孪晶逆相变的原位AFM研究	257
8.4.1 DMA分析FCC-FCT马氏体相变的特征温度	258
8.4.2 原位XRD马氏体晶体结构分析	259

8.4.3	原位 AFM 表面形貌观测与分析	259
8.4.4	FCC-FCT 马氏体逆相变的级别	262
8.5	低温下 FCC-FCT 马氏体孪晶切变的原位 AFM 研究	263
8.5.1	不同频率下 DMA 测量	263
8.5.2	原位 XRD 晶体结构分析	265
8.5.3	原位 AFM 表面形貌分析	265
8.5.4	表面浮突角分析	269
8.6	小结	270
	参考文献	271
	编后记	273

第 1 章 马氏体相变的非线性特征

1.1 引言

1895 年, Osmond 为纪念金相学家 Martens, 将淬火钢的相变产物命名为马氏体^[1], 距今已超过 120 年。目前为止, 对马氏体与马氏体相变的研究范围早已扩展到合金、金属间化合物、陶瓷和高分子等智能材料, 分别在热力学、动力学和晶体学方面建立了不同层次的理论体系^[2]。无论是结构材料还是功能材料, 它们对马氏体相变及马氏体的研究在当今依旧有非常重要的作用。

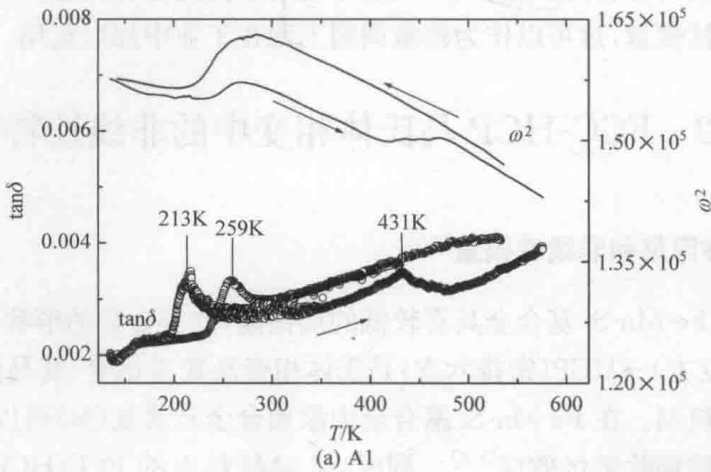
马氏体相变是一种切变型相变, 存在形核和长大过程。在相变中, 马氏体/母相界面的迁移会导致弹性模量、内耗、电阻、比热容、磁化率等发生异常变化, 呈现非线性的特征。基于这些参量的变化, 可以借助相应的实验研究各类马氏体相变的基本特征及相关机制。形状记忆效应(SME)与马氏体相变密切相关。影响形状记忆效应的因素有很多, 可以建立一个衡量记忆效应的可恢复应变模型, 在模型中将这些因素包含进去, 量化这些因素对记忆效应的贡献, 为新型功能材料的开发设计提供技术支持。固态相变会导致弹性模量的反常变化, 不同类型的相变相互作用可以带来更为奇特的模量反常效应, 通过对不同类型相变进行调控, 能够有效控制体系的弹性模量, 这可以作为模量调制工程在工业中加以运用。

1.2 FCC-HCP 马氏体相变中的非线性特征

1.2.1 非线性阻尼和非线性模量^[3,4]

智能材料 Fe-Mn-Si 基合金具有较低的层错能, 此类合金的形状记忆效应来自于 FCC(面心立方)→HCP(密排六方)马氏体相变及其逆相变, 其马氏体相变机制属于层错堆垛机制。在 Fe-Mn-Si 基合金中添加合金元素氮(N)可以强化基体, 并有效提高合金的形状记忆效应^[5,6]。同时, N 对材料中的 FCC-HCP 马氏体相变及顺磁-反铁磁相变会产生影响, 进而影响材料的阻尼性能和力学性能。一般用真空感应炉熔炼合金, 通过加入氮化铬中间合金将 N 引入 Fe-Mn-Si 基合金中。

三种合金的 N 含量依次为 0.05wt%、0.083wt% 和 0.14wt%¹⁾，分别表示为合金 A1、A2 和 A3。三种合金升降温过程中的内耗 ($\tan\delta$) 及模量 (用 ω^2 表征, ω 为频率)-温度 (T) 的关系曲线, 如图 1.1 所示。从图 1.1(a) 可以看出, 合金 A1 的内耗峰在 259K, 此时对应 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变, 对应的模量 ω^2 变化并不明显。顺磁 \rightarrow 反铁磁 (P-A) 相变在 213K 降低了内耗峰, 并对应模量的降低, 降温时只有一个模量减小过程, 而升温过程中对应两个模量降低, 低温对应的是反铁磁 \rightarrow 顺磁相变, 高温对应的是马氏体逆相变 (431K), 并有两个内耗峰与之对应。当材料体系发生 FCC-HCP 马氏体相变和顺磁-反铁磁相变时, 体系的模量和内耗均会发生变化, 从而使模量和内耗均呈现非线性的特征; 对比升降温的模量-温度曲线和内耗-温度曲线, 发现正逆相变的模量和内耗变化规律有所不同, 表明马氏体相变和反铁磁相变并不完全可逆。比较图 1.1(b) 和 (c), 发现降温过程中均只有一个内耗峰, 这个峰主要是马氏体相变内耗峰, 而反铁磁相变内耗峰并不明显; 升温时, 可先测出反铁磁逆相变的内耗峰, 高温端的内耗峰则对应马氏体逆相变。三种合金中, 元素 N 的含量不同, 随着 N 含量的增加, 马氏体相变温度和反铁磁相变温度均有所降低, 但内耗峰的类型并没有变化, 只是峰值对应的温度发生了偏移, 而模量的反常变化比较大, 特别是合金 A3 在降温过后出现了两次模量软化, 依次是由马氏体相变和反铁磁相变导致的。相比而言, 反铁磁相变导致的模量软化程度要大于马氏体相变; 升温时也存在两次模量软化, 分别对应这两种相变的逆相变。对于反铁磁相变, 它作为二级相变, 在利用此方法测定时, 存在一定的热滞, 尽管非常小, 但也有几开尔文, 而马氏体相变的热滞则可达 100K, 这也是正逆相变 (无论是一级马氏体相变还是二级反铁磁相变) 不完全可逆的一个体现。



1) 本书中 wt% 表示质量分数。

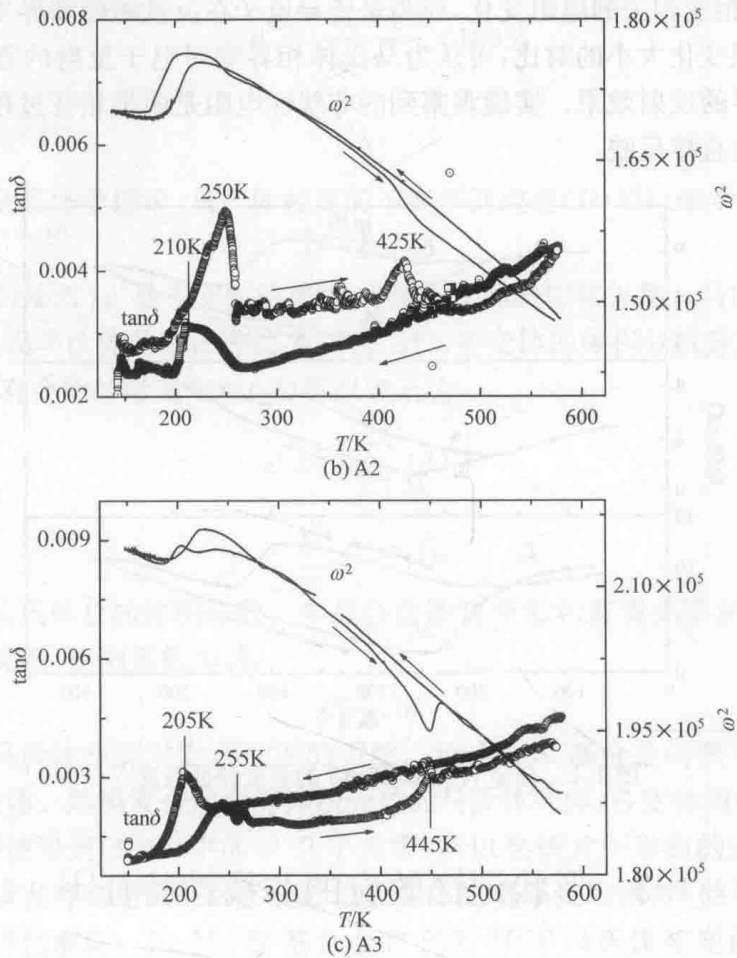


图 1.1 合金 A1、A2 和 A3 的内耗和模量在升降温过程中的变化曲线^[3]

1.2.2 非线性电阻

基于以上分析发现, N 合金化后, 智能材料 Fe-Mn-Si 基合金的马氏体相变温度(M_s)和反铁磁相变温度(T_N)均有所降低, 前者降低程度大于后者。N 的加入增加了合金的层错能, 提高了相变的临界驱动力, 也可认为相变的阻力增加了; 这种阻力包括因 N 增加的相变应变能和马氏体/母相共格界面能。电阻方法是一种非常灵敏的相变特征温度测量方法, 三种合金的电阻-温度曲线如图 1.2 所示。结合图 1.1, 很容易标定各相变特征温度, 发现反铁磁相变温度低于马氏体相变温度; 马氏体是 HCP 结构, 而母相是 FCC 结构, 按道理两者的晶体结构不同其反铁磁相变温度也应当不同, 但这个不同可能比较小, 还难以在电阻法中分辨出两者的差异。与马氏体相变相关的电阻产生, 是传导电子在马氏体/母相界面反射的结

果;与反铁磁相变相关的电阻变化,应当是传导电子在反铁磁磁畴界发生反射的结果。根据电阻变化大小的对比,可认为马氏体相界面对电子反射的程度要明显大于反铁磁畴界的反射效果。实验观察到的非线性电阻是两类相变过程中电子在不同界面反射的直接反映。

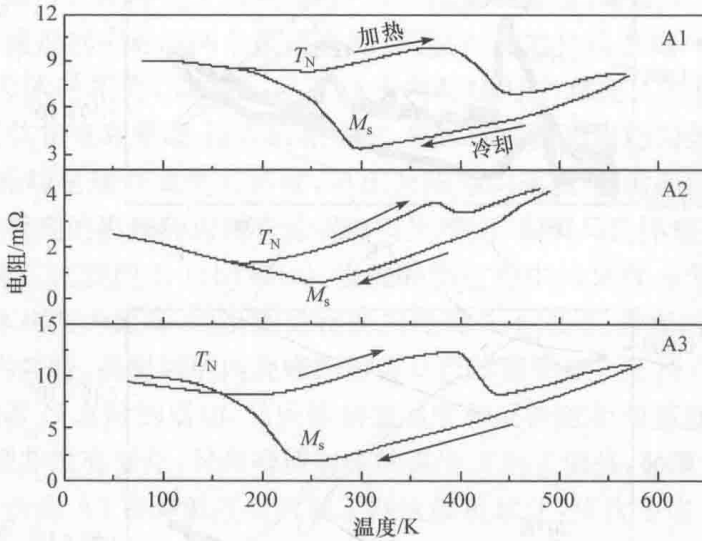


图 1.2 合金 A1、A2 和 A3 的相变特征温度^[3]

1.3 形状记忆效应的非线性特征^[7]

1.3.1 物理模型

形状记忆效应可用形状恢复率来定量表示。针对智能材料 Fe-Mn-Si 基合金,影响形状记忆效应的因素有很多^[8],在这里重点是建立一个定量描述形状恢复率与强化、层错能(或层错概率)、预应变和晶粒尺寸等因素之间关系的模型。合金的形状恢复率(η_s)可以表示为

$$\eta_s = \frac{\epsilon'}{\epsilon} \times 100\% \quad (1.1)$$

其中, ϵ' 、 ϵ 分别是可恢复的宏观应变和预应变。在 Fe-Mn-Si 基合金中,外界应力的作用导致材料内部的变化,这其中包括:①诱发马氏体相变 ϵ^M ;②由位错等不可逆缺陷导致某些区域的屈服;③未真正屈服区所储存的可恢复应变 ϵ_{ny} ;④母相区中的层错所导致的应变 ϵ_{sf} ;⑤整体的弹性形变。而弹性变形在卸载后立刻就恢复了,对记忆效应没有影响。所以,与 ϵ' 有正面影响的是①、③和④过程的有效应变 ϵ^M 、 ϵ_{ny} 和 ϵ_{sf} ,即