1. **绪论**
   1. **引言**

制造业是国民经济的主体，打造具有国际竞争力的制造业，是我国建设世界强国的必由之路。改革开放以来，我国制造业快速发展，建成了完整的产业体系。然而与世界先进水平相比，我国制造业自主创新能力弱、关键核心技术与高端装备对外依存度高、产品档次不高、缺少世界知名品牌、资源能源利用效率低、环境污染问题较为突出。为了改变制造业“大而不强”的局面，中国已部署并实施制造强国战略，新材料是十大重点发展领域之一。

在传统材料方面，我国在金属材料、建筑材料和高分子材料的产量和消费量均居世界首位，从而有力地支撑着相关产业实现跨越式发展。然而实现材料强国，不仅要材料生产的产量高，还要不断创新，有一定数量的名牌，能够主要依靠国内力量解决国防建设、经济建设及可持续发展中有关材料科学技术方面的问题。当前，我国基础材料面临总体产能过剩、产品结构不合理、高端应用领域尚不能完全实现自给等突出问题，迫切需要发展先进基础材料，推动基础材料产业的转型升级和可持续发展。在国民经济需求的百余种关键材料中，约三分之一国内完全空白，约一半性能稳定性较差，部分产品受到国外严密控制。突破受制于人的关键战略材料，具有十分重要的战略意义。

随着制造强国战略的实施，具有高科技含量的产品势必用到高性能材料，例如新一代信息技术产业发展急需的新一代半导体材料，先进轨道交通装备产业发展急需的轮对、轴承、弹簧等配套材料，节能和新能源汽车产业发展急需的轻量化材料。核心关键材料的需求量必将持续增加，但目前严重依赖进口，只有14%的自给率。值此良机，加快研制高端材料，是提高关键材料国内市场占有率的关键。例如，波音和空客虽然在中国有主要的系统组件供应商，但中国钢铁企业长期被挡在合格供应商名录之外。中国自主研制的C919大型客机上则采用了宝钢股份、抚顺特钢生产的300M、4340、15-5PH国产钢材，用于飞机起落架主体材料、发动机吊挂保险销、门铰链等的制造 [1]。在C919的制造过程中采用国产钢材，对中国航空用钢的发展形成了巨大的促进作用。加快关键材料的研发进程，突破产业化制备瓶颈，成为材料研究者的机遇和使命。

* 1. **马氏体相变及其应用**

1895年法国学者Osmond为纪念德国金相先驱者Adolph Martens，将钢经淬火冷却后的组织命名为马氏体(martensite) [2]。马氏体是低、中碳钢在高强度应用中最重要的相，其高强度主要来自于碳的过饱和导致的固溶强化和高的位错密度导致的加工硬化 [3]。例如，双相钢将马氏体引入铁素体中而强化，而铁素体赋予双相钢高的延性，使其已成为强度高成形性好的新型冲压用钢 [4]。双相钢的流变应力与马氏体体积分数呈线性关系，即增大马氏体含量可以提高双相钢的强度。相变诱发塑性钢则利用残余奥氏体在变形过程中发生形变诱发马氏体相变，推迟颈缩，从而实现高塑性 [5]。

通常将无扩散、切变为主、形核和长大的固态相变，称为马氏体相变 [2]。在有色合金中也大量存在马氏体相变。1951年，Chang和Read[6]利用金相发现AuCd单晶中马氏体-奥氏体相界面随着温度升降而往复迁动。这类马氏体相变，不同于钢铁材料中相变热滞大、相界面不可往复迁动的马氏体相变，被称为热弹性马氏体相变。1963年，Buehler等[7]发现经过冷拔-时效后的NiTi丝在室温卷曲后可以一直保持卷曲状态，但如果浸入65oC水中在1秒内就恢复成最初的直线状态。1968年，Lange和Zijderveld[8]对形状记忆效应的物理机制进行了解释，他们认为NiTi在90oC以下发生热弹性马氏体相变，形成随机取向的马氏体变体；而室温下外加应力会诱发残余奥氏体发生相变，会形成具有择优取向的马氏体变体，从而实现塑性变形；升温发生逆相变，消除了之前的塑性变形。1971年，Otsuka等[9]通过在液氮温度测试形状记忆效应的结果，认为低温下的塑性变形来自于马氏体变体之间的重组，而不是之前猜想的外加应力下的马氏体相变。他们还得到NiTi合金的马氏体相变属于热弹性，意识到马氏体-奥氏体界面以及孪晶界面是共格的，具有可移动性。另一方面，早在1953年Burkart和Read[10]在InTl合金中发现了应力诱发马氏体相变导致的超弹性。1972年，Eisenwasser和Brown[11]研究了CuZnSn合金在不同温度下的力学行为，结果如图1所示。低于逆相变结束温度(Af)时，呈伪塑性，温度升高形变可完全回复；高于Af时，呈伪弹性，有明显的应力平台和加卸载应力滞后，临界应力随温度升高而增大。显然，彼时已经意识到热弹性马氏体相变是形状记忆效应和超弹性的基础。

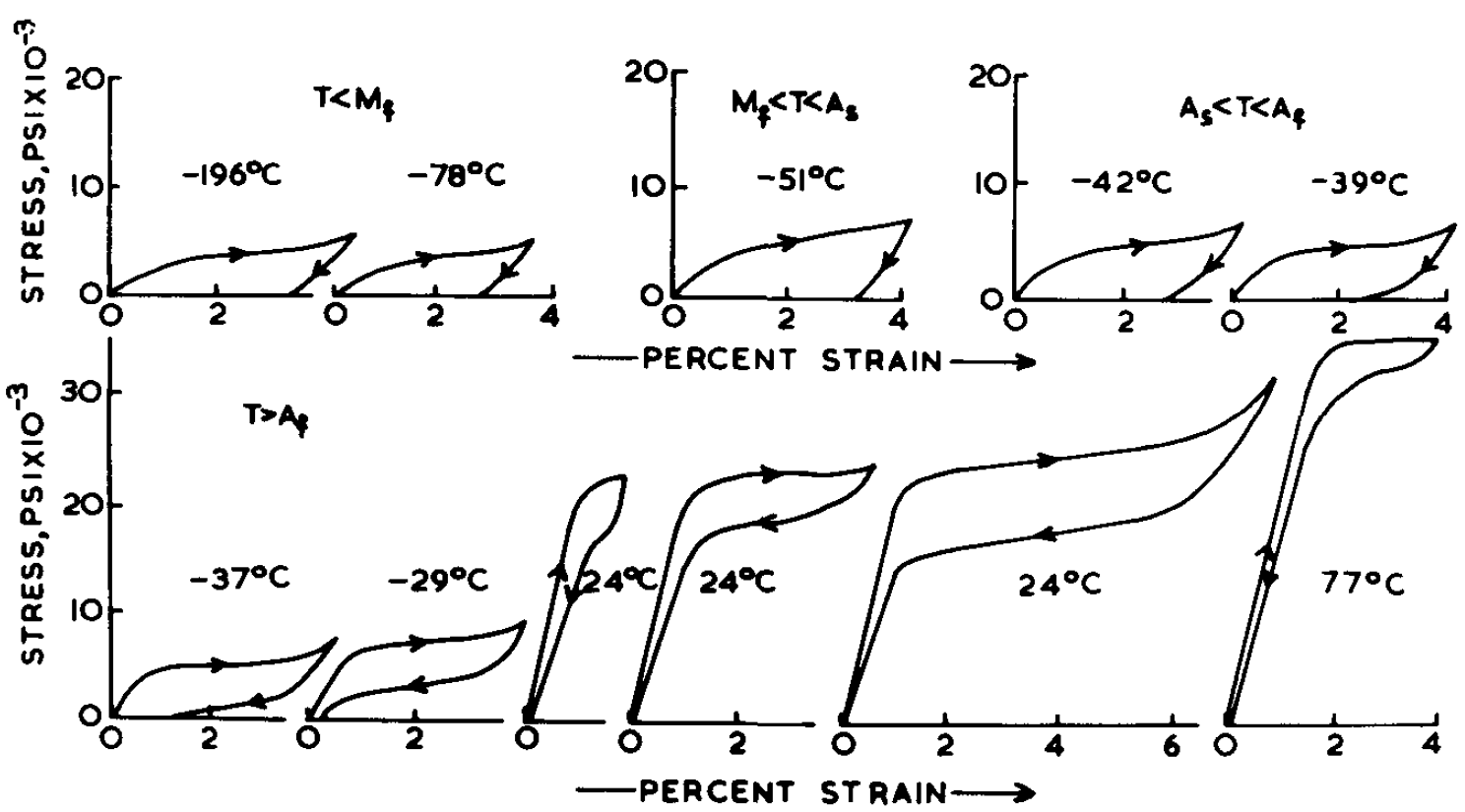


图1 Cu-34.7Zn-Sn (wt.%)单晶在不同温度下的应力应变曲线

基于形状记忆合金的首个商业产品是1969年用于连接F-14战机液压油管的管接头，所用材料是具有低相变温度的Nitinol合金 [12]。其使用过程为：在室温将材料加工成最终希望的接头尺寸；在液氮温度下利用锥形圆棒扩大接头内径；仍然在液氮温度下将待连接的液压管插入接头中；不再进行液氮处理，使接头升温至室温，此过程中由于形状记忆效应接头内径收缩，接头与管道之间保留高的内应力。随后，Andreasen [13]将Nitinol合金应用到牙齿正畸器的弓丝，它的设计原理也是基于形状记忆效应。先在高温下制备成所需的形状；在低温下可轻易变形并安装在矫正器上；当安装在牙齿上后，温度升高至体温，逆相变产生形状记忆效应。在超弹性温度范围，应力平台的存在使得形状记忆合金在较宽的应变范围内都可以提供稳定的应力，从而有效地移动牙齿。他的专利成为了所在学院收入最高的专利。

一方面，优异的性能可加速材料的商业化；另一方面，良好的商业应用前景也会加速提高材料性能的研究。形状记忆合金特异的性能使其成为许多商品或部件的优选材料，其中绝大部分所用的材料是Nitinol合金。在航空航天，生物医用，智能机器人，日常用品中已得到广泛的商业化 [14]。以形状记忆合金为核心技术的企业，推动了形状记忆合金的商业化进程。形状记忆合金的应用发展至今，根据工作原理可主要分为四类：自由回复、约束回复、驱动器和超弹性。然而，形状记忆合金属于相变智能材料，利用它的物理特性所开发的功能概念和应用可谓层出不穷，这也是功能材料与结构材料在应用化方面的明显区别。下面举例说明形状记忆合金在商业产品中的成功应用。形状记忆合金弹簧可和普通弹簧组成弹簧对，装配时使弹簧之间保持内应力，由于形状记忆合金在外加应力下的应变随温度而改变，弹簧对的连接位置就会随温度变化而移动，可用于水阀上，当水温过高是水阀自动关闭 [14]。水阀对温度的检测不需要专用的温度传感器，而由形状记忆合金兼具传感和响应的作用。同样的工作原理，如果将形状记忆合金组件连接电路，摇身一变就成为驱动器。形状记忆合金驱动器利用电流加热，由于形状记忆效应是驱动器产生位移和力。停止加热，冷却后驱动器又回复到原始的状态。形状记忆合金驱动器具有空间需求小，输出质量比大，清洁且无噪音，驱动电压小，工作原理简单等优点 [15]。

在航空航天领域，为了提高飞机的性能，希望其组件能随着飞行条件而自动优化。基于形状记忆合金的自适应结构可实现这一理念。波音公司对此已完成大量研究工作 [16]，例如用于发动机喷口后缘的锯齿状结构。在飞机起飞时，发动机温度较高，此结构会发生形状改变，降低噪音；起飞后，温度降低后恢复初始形状，此时的噪音不大，而结构的回复有利于提高燃料效率。形状记忆合金驱动器还被开发应用到航空发动机的进气口和转子叶片，使得发动机随着工作情况而及时调整，优化工作时的空气动力学，在提高发动机效率的同时也降低噪声。

形状记忆合金驱动器在仿生机器人领域也有广泛应用，被称为人造肌肉。其原理仍然是电流控制对形状记忆合金组件加热，从而输出位移和力，无需复杂的传动装置。例如，在设计康复机器人的人造手指时，将驱动器放入远离关节的手指位置，两个驱动器充当肌腱的角色，可以灵活驱使手指关节转动和复原[17]。仿生蜻蜓的身体里装有nitinol制成的人造肌，通电流升温时收缩，降温后回复，使得蜻蜓的头部水平方向运动，尾部垂直方向运动，从而增加仿生蜻蜓的自由度[18]。

Nitinol材料具有良好的生物相容性和抗腐蚀性，因此在临床医学领域有大量的应用。由于人体温度基本恒定，形状记忆合金在人体内可保持稳定的超弹性或形状记忆效应。例如治疗堵塞血管的支架[14]，在体外支架处于马氏体状态，能被轻易压缩而放入导管内，导管将支架送入相应位置，支架从导管中移出时升温至体温，发生形状记忆效应，从而扩宽堵塞的血管，支架向血管提供持续且轻柔的张力。其应用还包括人造骨骼，伤骨固定加压器，各类人体腔内支架和手术缝合线等[19]。在医疗器械领域，形状记忆合金相关产品有：管道镜、药物释放器、触觉手套、微型外科手术钳、毛细管、人工脏器用微型泵等[20]。

神奇的形状记忆合金还可用作固态热机，将热能转化为机械能，在海洋温差能发电[21]、汽车尾气热能回收[22]等方面具有潜在的应用。例如，将形状记忆合金作为连接滑轮组的皮带，常温时皮带处于马氏体状态且保持一定的拉应力。工作时将一部分形状记忆合金放在热水中，这一部分发生马氏体逆相变，形状记忆效应导致其收缩，驱动附近的滑轮旋转；当这一段形状记忆合金离开热水进入冷水中，发生马氏体相变，拉应力导致这一段伸长，这样的循环使得装置持续转动，可以实现对外做功。其优点是设备简单、清洁、可利用温度较低的热能等[23]。然而，由于能量转化效率过低，形状记忆合金热机还没有实现商业应用，还只能用作教学工具[12]。

自1996年Ullakko等在Ni-Mn-Ga合金中发现磁形状记忆效应以来，磁形状记忆合金得到了广泛而深入的研究[24]。室温下合金处于铁磁性马氏体态，材料内部马氏体变体的重组可产生宏观应变，而诱导孪晶界迁动需要一定的临界应力，即孪生应力。在外加磁场下，磁矩逐渐旋转至平行于磁场方向，磁晶各向异性能的存在使得马氏体变体随之发生相应的再取向，产生垂直于磁场方向的伸长。去掉外加磁场后，可通过大于孪生应力的外加应力使孪晶界迁动，回复至初始形状。磁形状记忆合金最直接的应用是磁驱动器，通电后驱动器内部线圈产生的磁场使材料垂直于磁场方向伸长，产生位移和驱动力，断电后通过内置弹簧提供的压应力回复至初始位置。磁形状记忆合金被应用到微型泵中，外加局部磁场沿着合金移动可引起合金局部的应变，将液体从一端输送到另一端[25]。基于磁形状记忆合金的能量收集系统[26]，可用于收集结构震动产生的能量，其基本原理为：合金随着结构件震动发生马氏体变体再取向，磁导率随之变化，基于电磁感应定律，缠绕在合金上的线圈中会产生电压。基于磁导率随着应变的不同而改变，还可将磁形状记忆合金用作位移传感器。磁形状记忆合金制成的夹持器，利用其孪晶界迁动需要一定的临界值，在夹持过程中可不通电，因此能量利用率很高。

马氏体相变属于一级相变，相变时伴随有潜热的释放，而逆相变则伴随着吸热现象。近年来，基于形状记忆合金相变潜热的弹热制冷技术得到广泛的研究[27]，且已出现原型机[28]。弹热效应的原理为：对材料施加载荷，在应力作用下材料由奥氏体转变为马氏体，对外释放热量；去除载荷时，材料由马氏体回复到奥氏体状态，从外界吸热，具有制冷效果。在一些磁形状记忆合金中[29]，外加磁场可诱发反铁磁性马氏体转变为铁磁性奥氏体，去除外加磁场发生相应的逆相变，结构相变的过程中依然伴随着放热或吸热，因此具有磁热制冷功能。

* 1. **热弹性马氏体相变的理论研究现状**

如前所述，在上世纪70年代，研究者已经认识到形状记忆合金的特殊热机械行为(包括形状记忆效应和超弹性)的物理基础是热弹性马氏体相变。目前，已发现具有热弹性马氏体相变的合金有：TiNi基合金，Cu基合金，Husler合金，Fe基合金，AuCd，InTl，AuCuAl合金，γMn基合金等。接下来从马氏体相变在热力学，晶体学的理论研究现状。

* + 1. **热弹性马氏体相变的热力学和动力学**

和液相-固相凝固类似，有一个热力学平衡温度(T0)，低于此温度马氏体结构是稳态，高于此温度奥氏体结构是稳态。自由能-温度曲线示意图如图2所示，这里自由能只表示化学自由能。热弹性马氏体相变通常是一种变温相变，即马氏体含量只随温度的变化而变化，与时间无关。因此，相变有4个特征温度：Ms马氏体相变开始温度；Mf马氏体相变结束温度；As逆相变开始温度；Af逆相变结束温度。如果相变后体系的自由能低于相变前的自由能，则马氏体开始形核。对于固态相变，对体系自由能差有贡献的项可分为化学自由能、界面能和弹性应变能，其中第一项促进相变发生，后两项抑制相变发生。对于热弹性马氏体相变，相变应变以切变为主，几乎不存在体积膨胀，而且相变点以上温度存在明显的模量软化现象。以上特征使得相变后弹性应变能较小，因此在较小的过冷度下马氏体开始形核，即(T0 – Ms)较小。在Ms和Mf之间，奥氏体和马氏体共存，此时相界面处于热弹性平衡状态。在此状态，化学自由能的降低已无法补偿弹性能的升高，通过降温增大化学能的降低时，相界面方才向奥氏体迁移。以上分析从热力学的角度解释了实验中观察的相界面随温度而迁移的结果。在正相变中存储的弹性能，会促进逆相变的发生，因为逆相变可以降低弹性能。如果不考虑其它因素，则有As等于Mf，Af等于Ms。而实验结果表明正逆相变之间仍然存在温度滞后现象。滞后现象表明在相变过程中有能量耗散，通常认为是相界面迁动(位错运动)所需的切变应力。

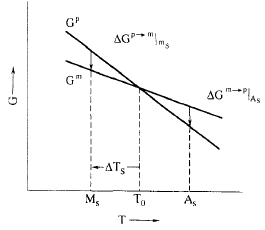


图2 无应力时的自由能-温度曲线

以上所指的弹性能对相变驱动力的影响，也可以从应力状态对驱动力的作用来描述。应力可以诱发奥氏体转变为马氏体，也可以诱发马氏体的变体再取向。通常用Clausius-Clapeyron公式描述应力诱发马氏体相变的临界应力与温度的关系，即：



根据此公式还可计算不同晶体取向下的临界应力，以及不同变体的临界应力。此时，外加应力对材料做功，一部分用来提高体系的化学能，另一部分用来克服界面迁移阻力的能量耗散。后一部分导致了应力应变曲线中出现了滞后环，即同热诱发相变一样，都存在滞后效应。而应力诱发马氏体变体的重组解释为驱使孪晶界迁移的孪生应力，此孪生应力也将导致能量耗散。

* + 1. **热弹性马氏体相变的晶体学研究现状**

在热弹性马氏体相变还没得到广泛研究的时候，对钢铁材料中马氏体相变的晶体学理论已经成熟，主要表现为马氏体相变唯象理论的建立。唯象学的前提是马氏体-奥氏体相界面在相变过程中不畸变、也不旋转，即总的相变应变属于不变平面应变。基于相变前后母相和新相的晶体结构和晶格常数，唯象理论可预测惯习面和取向关系等晶体学结果。在唯象理论中，将总相变应变分为3部分：Bain畸变，晶体旋转和点阵不变切变。对于钢铁材料中的马氏体相变，点阵不变切变主要通过位错滑移实现，而热弹性马氏体相变的点阵不变切变通常指马氏体孪晶。1955年，Lieberman等利用唯象理论计算了AuCd合金中立方-斜方热弹性马氏体相变的晶体学结果。利用表象理论研究热弹性马氏体相变晶体学的结果包括：AuCd合金的立方-斜方相变；InTl合金的立方-正方相变；CuZnAl合金的立方-单斜相变；NiTi合金的立方-单斜相变等。唯象理论与夹杂理论计算得到的结果基本相同。唯象理论通过不变平面应变计算晶体学结果，夹杂理论可以计算片状孪晶马氏体夹杂时的应力场，发现弹性应变能的消失对应着不变平面应变，其计算得到的惯习面，两个变体的含量比和孪晶面等与唯象理论的结果相符。

通常认为，材料的晶体结构决定着其性能，同样在马氏体相变中也可以。2004年，Bhattacharya等[30]利用晶体对称性来解释为何钢中的马氏体相变不可逆，而形状记忆合金中的马氏体相变可逆。如面心立方-体心立方相变，晶体对称性导致新相不一定按照原路返回到原来的位置，这种晶体学特征还导致塑性滑移的能垒并不高于相变的能垒，因此在相变过程中伴随着明显的塑性变形。而对于可逆马氏体相变，晶体学特征导致相变并不会使得塑性滑移的能垒降低，因此在相变时几乎不存在塑性变形。晶体学分析表明，当热弹性马氏体相变的相变应变张量的中间本征值等于1时，马氏体单变体和奥氏体之间的兼容性最好，单个变体就能形成不变平面应变，因此具有此特征的材料的滞后效应比较小，而且循环稳定性更好[31]。

* 1. **γMn基合金的马氏体相变**

在Mn中添加合金元素可增大*γ*相的温度区间，从而通过淬火将*γ*相保留到室温[32]。在淬火的过程中，合金会在500 K附近发生顺磁相到反铁磁相的转变，在Mn含量较高的合金中磁性转变还伴随着FCC-FCT马氏体相变同时发生，在中Mn合金中相变在较低温度发生[33]。在1948年，Zener[34] 发现Mn-12wt.%Cu合金经过高温淬火后在室温附近具有很高的内耗值，认为是孪晶面的应力感生运动引起。Honda等[33, 35]研究了Mn-Ni合金的点阵畸变和弹性性能。对多种成分淬火得到的*γ*相粉末，在不同温度下的晶体结构和晶格常数进行了XRD分析，得到的结果如图1所示。在200 oC以下Mn-Ni合金具有丰富的结构转变，例如转变温度随成分改变较小的反铁磁转变，高Mn区反铁磁转变和结构转变耦合在一起的FCC-FCT转变，FCO和FCT (c/a > 1) 结构。在反铁磁转变温度以上材料保持FCC结构，而反铁磁态随成分不同存在FCT (c/a < 1)，FCO，FCT (c/a > 1)和FCC四种有所差异的结构。另外非FCC结构的点阵常数随温度变化而显著改变。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| (a) | (b) | (c) |

图1 XRD结果。(a)不同成分在室温下的晶格常数；(b)晶格常数随温度的变化；(c)结构相图[33]

Vintaikin等[32, 36-42] 对Mn基合金的形状记忆效应做了大量的研究，部分结果如图2所示。在Mn-25Cu单晶中获得恢复率很高的约2%的可恢复应变，还发现单晶具有明显的双程形状记忆效应，即变形后的样品在发生马氏体相变时具有择优的变体。还测试了材料在不同加载情况下的热膨胀曲线，即外加载荷对相变导致的宏观变形的影响。对Mn-Cu单晶进行压缩实验，得到形状记忆合金中典型的非线性应力应变曲线，即伪弹性。研究了单晶Mn-8at.%Ge合金中单轴应力对相变的影响，通过测量外加载荷下的磁化强度随温度的变化，发现马氏体相变温度 (即Néel温度) 随单轴压缩的增加而升高，通过中子衍射发现相变特征有从一级到二级相变转化的趋势。研究了Mn-Cu单晶在 [001] 方向的压缩和拉伸以及 [111] 方向的压缩，得到明显的非线性和各向异性的应力应变关系。Kato等[43] 也研究了Mn-Cu单晶发生热弹性马氏体相变后的微观组织和力学性能。在马氏体状态下变形，会在塑形变形前的较小的应力下实现孪晶变体的重排，这在应力应变曲线上有所体现，这也是FCT晶体结构下的特殊的变形特点。在不同温度下对单晶进行单轴拉伸测试，可以得到在马氏体状态下存在变体重排，然而变体重排导致的宏观应变还没达到1%的时候，就进入塑性变形阶段。而在接近于相变温度的奥氏体状态下没有出现典型的超弹性曲线，但是有较大的伪弹性应变，存在小的滞后。较小的可恢复应变限制了γMn基合金的发展。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| (a) | (b) | (c) |

图2 (a) Mn-12.6Ge合金的原位衍射谱[36]；(b) Mn-25Cu单晶塑形变形后的热膨胀曲线[37]；(c) Mn-25Cu单晶不同方向的应力应变行为[40]

Yin等[44-55] 对Mn-Cu系合金的阻尼性能进行了系统的研究和探索。他们首先研究了通过控制高温固溶后的冷却速度获得高阻尼，即由于调幅分解得到富锰区和富铜区，通过高分辨透射电镜观察到在几个纳米范围内的由于成分不均匀导致的共格畸变，通过三维原子探针得到纳米级别的成分起伏。用EBSD和透射电镜得到FCT马氏体具有两个尺度的孪晶，如图3所示。在透射电镜下还观察到被认为与预马氏体相变有关的花呢状组织。之后他们把关注点放在Mn-Cu基合金的机械变形特点上，即晶体结构为FCT的含有大量孪晶的多晶材料的形变，通过EBSD对其孪晶和晶粒的变化做了详细的研究。他们还研究了在压缩过程中的Mn-Cu合金内位错的变化。Yan等[56, 57] 通过透射电镜观察到形变之后孪晶周围的位错，从而解释阻尼能力随变形而下降的现象。

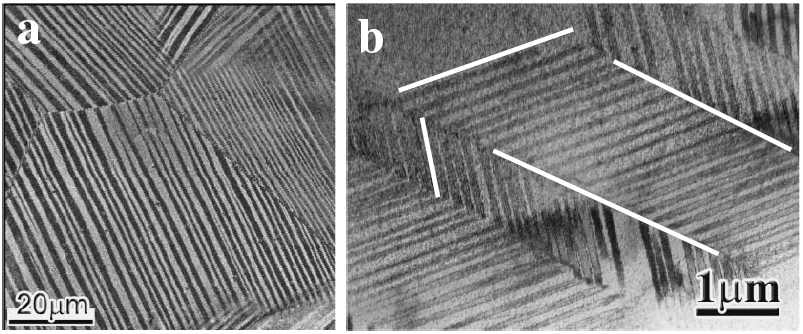


图3 Mn-Cu合金中孪晶的EBSD和TEM像[49]

从以上结果看，γMn基合金呈现显著的形状记忆效应，其较小的可恢复应变与伴随相变较小的点阵变形有关。Shimizu等[58] 通过原位光镜观察到Mn-Cu合金中马氏体相变产生的表面浮突，逆相变过程中浮突的消失。彭文屹等通过原位TEM观察到花呢状组织及其降温后形成孪晶马氏体，以及孪晶马氏体在升温过程中的逐渐减小现象，证明了热弹性马氏体相变特征。

* 1. **马氏体相变的相场法研究**

**1.5.1 相场法简介**

众所周知，材料内部的微观组织决定了材料的性能好坏。因此调控微观组织是一种提高材料性能的有效途径，而理解微观组织形成的物理机制是实现调控的基础。相场法已经成为模拟材料微观组织演化最常用的方法，被广泛应用于凝固、晶粒长大、扩散型相变、沉淀析出、马氏体相变、断裂和固态烧结等。相场法的基本原理是组织演化向着体系能量最小的方向进行。相场法认为相场变量在空间和时间上都是连续的，也即相界面附近的结构是连续过渡的。体系总能量是相场变量的泛函，相场变量随时间的演化通过求解泛函的最小化路径求得。建立相场模型，首先要确定合理的相场变量，用以描述材料内部的微观组织。例如，在建立凝固的相场模型时，相场变量用于区分固相和液相，n = 0表示液相，n = 1表示固相。0 < n < 1表示两相界面[59]。在建立三元钛合金相变的相场模型时，相变过程同时涉及成分和晶体结构的 改变，2个浓度场变量描述体系内成分的不均匀性，12个结构场变量描述晶体取向不同的新相[60]。其次，要确立体系能量对相场变量的表达式。例如对于纯金属凝固，体系能量分为化学自由能和界面能，化学能属于局部自由能，可表示为相场变量的多项式函数，界面能是相场变量梯度项的函数。对于扩散型固态相变，体系总能量包括化学自由能，弹性应变能和界面能。化学自由能是浓度场和结构场的多项式函数，界面能是各相场变量梯度项的函数的总和，弹性应变能是相变过程中晶格畸变导致的。第三步，确定相场动力学控制方程，主要包括控制守恒场随时间演化的Cahn-Hilliard方程和控制非守恒场随时间演化的Allen-Cahn方程。

**1.5.2 经典的马氏体相变相场模型**

1997年，Wang和Khachaturyan结合时间相关的Ginzburg-Landau理论和微弹性理论，建立了马氏体相变的三维相场模型[61]。在他们的文章中，有2个结构序参量，序参量等于1时分别表示立方-四方马氏体相变后的2个取向不同的变体，序参量为0时表示奥氏体。体系能量包括化学自由能，界面能和弹性应变能。化学自由能是以序参量为自变量的Landau多项式。界面能是以序参量差分为自变量的函数。弹性应变能是基于微弹性理论得到的相变导致的晶格畸变产生的应变能。KS微弹性理论发展于Eshelby的夹杂理论。夹杂理论假设夹杂物和基体的弹性模量相同、相界面完全共格，可以计算得到椭圆形夹杂物形成时产生的弹性应变能。在微弹性理论中，可以计算任意形状和分布的晶格畸变导致的弹性应变能，因此可以用在固态相变的相场模拟中。对于微弹性理论，需要给定一个本征应变场，如相变中母相转变为新相产生的晶格畸变应变。此应变场在基体中产生后，有一个应变松弛过程，即在基体和新相中产生弹性应变和内应力，最终达到应力平衡状态。微弹性理论正是计算用来应变松弛后的结果。无论是在动力学方程中加入Langevin噪声项还是在体系中央预置一个孪晶型核胚，最终都形成了片状孪晶马氏体。片状马氏体和奥氏体基体共存，保持热弹性平衡状态。模拟得到的惯习面符合唯象理论。

在相场模型中，由于每个马氏体变体有独立的序参量，因此可以很好描述变体分布，而引入微弹性理论计算弹性应变能，充分考虑了固态相变中基体对相变应变的约束作用，因此模型能够正确描述相变过程中的变体选择，即多变体的自协调效应。Artemev等[62]模拟了自由边界条件下的马氏体相变，发现最终形成一个单变体。他们将外加应力加入到弹性应变能公式中，结果表明当拉应力较大时，不利取向的变体不再出现，宏观应力应变曲线类似于磁滞回线。之后，Artemev等[63]模拟了Fe-31%Ni合金的FCC-BCC相变，结果显示相变的膨胀效应导致存在明显的残余奥氏体，奥氏体含量随体系过冷度的减小而增多。Jin等[64]将模拟体系从单晶扩展到多晶，模拟了AuCd合金中的立方-斜方相变，及其在应力循环中的组织演化。模拟得到的波纹状结构符合实验结果，在内部的晶粒内发现大块的单变体。Wang等[65]模拟了一个方向的自由表面对微观组织的影响，发现自由表面只影响表面附近的组织，只对有膨胀效应的相变影响比较明显。Zhang等在相场模型中加入位错环产生的本征应变，利用微弹性理论可以求解相变或缺陷导致的内应力场，模拟了马氏体的非均匀形核，发现在缺陷附近形成的核胚是多变体自协调的。Salman等[66]模拟了TiNiPd和TiNiCu合金中的立方-斜方相变，发现因为TiNiCu合金相变应变矩阵的中间特征值接近于1，可以形成无孪晶的马氏体片，而TiNiPd合金的中间特征值偏离1较大，多形成马氏体孪晶。Gao等[67]模拟了NiTi合金中立方-斜方相变，得到了实验观察到的自协调的金字塔型马氏体。满蛟等[68]建立了连续变温的相场模型，模拟得到孪晶马氏体随温度降低而长大，随温度升高而收缩。崔严光等[69]模拟了立方-四方马氏体相变，得到的微观组织具有多层孪晶结构，与实验结果相符。他们还得到了不同方向外加载荷下马氏体变体重排的界面迁移过程。宋鹏程等[70]模拟了AuCuZn合金中的立方-单斜相变，发现马氏体有6种亚结构，每种亚结构都是由4中不同变体组成的。

**1.5.3 扩展自经典模型的相关研究**

为了研究马氏体在磁场下的相变行为，Zhang和Chen[71]建立了磁性形状记忆合金的相场模型。其中在序参量中加入磁矩相关的变量；在体系能量中加入磁性相关的能量，如磁晶各向异性能、磁交换能、静磁能等；而磁矩的演化采用Landau-Lifshitz-Gilbert方程控制。利用该模型既可以得到马氏体组织，也可以得到磁畴分布。Wu等[72]模拟了Ni2MnGa合金在恒定磁场下的应力应变关系，发现无外加磁场时外加应力卸载不发生回复，而较大的外加磁场下应力循环后可回复到原来的状态，即超弹性行为。Huang等[73]模拟了NiCoMnIn合金铁磁奥氏体-反铁磁马氏体相变过程中反铁磁磁畴和马氏体组织的形成，同时也模拟了升温过程中的逆相变，以及外加磁场下反铁磁马氏体组织的演化。

考虑到钢铁中马氏体相变伴随着明显的塑性，Yamanaka等[74]基于Guo等[75]对塑性变形的处理方法，加入描述塑性应变的序参量，其演化控制方程是切变能项相关的TDGL方程，建立了马氏体相变的弹塑性相场模型。Malik等[76]模拟了Fe-0.3%C钢中马氏体相变，发现片状变体形成后在其侧边诱发其它变体的形成，并且晶界附近的马氏体可诱发邻近晶粒的马氏体相变，由于塑性应变的加入形成了更多的马氏体。Tsukada等[77]将各滑移系的滑移量作为序参量，模拟发现各变体有各自的主要滑移方向。

经典的马氏体相变相场模型的计算量不算大，加上半隐式Fourier谱方法[78]，可以轻松实现三维模拟。然而，由于一部分计算需要在Fourier空间进行，必须使用周期性边界条件，模拟体系的形状通常是立方体。为了克服微弹性理论的以上约束，近年来出现了用有限元法求解相场模型的工作，和经典模型的主要不同是利用有限元法求解弹性应变能，从而替代微弹性理论。She等[79]模拟了不同类型的微观缺陷导致的非均匀形核。Mamivand等[80, 81]模拟了zirconia材料中四方-单斜马氏体相变的变体自协调组织和表面浮突，多晶中的形状记忆效应和伪弹性行为。Sun等[82]模拟了多晶中热诱发马氏体相变，以及外加应力下的变体重排过程。

**1.5.4 以应变作为序参量的相场模型**

虽然相场模拟在20世纪90年代才兴起，其采用的理论模型在更早的时候就已经建立，如描述非守恒变量演化的Allen-Cahn动力学控制方程。1980年，Falk[83]基于Landau理论，建立了形状记忆合金自由能和应变之间的关系式，其中还考虑到温度对自由能曲线的影响。其中，应力则是自由能对应变的偏导。该理论很好地解释了形状记忆合金在不同温度下的应力应变曲线。1983年，为了研究相界问题，Falk[84]在他建立的自由能表达式中加入应变梯度项，即Ginzburg-Landau自由能表达式，从而得到一维马氏体-马氏体、奥氏体-马氏体界面的稳态。Falk建立的模型和1.4.1节中的相场模型都是基于Ginzburg-Landau理论，但是Falk模型没有利用夹杂理论的思想，而是认为马氏体相变是一种变形问题，与常规的弹性变形没有本质区别[85]，这种模型是一种以应变作为序参量的相场模型。在模型中，应变序参量的动力学控制方程和弹性力学中的平衡微分方程相同，而应力则是自由能对应变的偏导，基本原理是应变场向着体系自由能降低的方向演化。Ahluwalla等[86]模拟立方-四方相变得到的多层孪晶组织与实验结果相符。Ahluwalia等[87]模拟了FePd合金在不同温度动态加载过程中的组织演化和应力应变关系，模拟结果可以很好描述合金的伪弹性和伪塑性力学行为。Ahluwalia等[88]还模拟了晶粒尺寸对形状记忆合金力学曲线的影响，发现当晶粒很小时相变的应力滞后减小。Xu等[89]模拟发现晶界附近的局部应力诱发了马氏体形核。

* 1. **本文研究内容和意义**

计算材料学是揭示材料成分、结构、工艺、组织和性能之间关系的重要途径。相场模拟是一种有效的介于微观和宏观尺度的材料模拟方法，被广泛应用于研究材料内部微观组织的形成机制。如上所述，马氏体相变的相场模拟很好地揭示了相变过程中的变体选择，即为了降低体系弹性应变能的多变体自协调效应。随着相场模拟的发展，研究者不仅希望得到符合实验结果的微观组织，还希望揭示组织形成的物理机制、能正确描述与相变相关的效应、能揭示微观组织和性能之间的关系。之前，课题组实现了模拟γMn基合金中马氏体相变的热弹性效应和马氏体在外加应力下的变体重排。本文继承了课题组的前期成果，对相场模型进行扩展和改进，从而实现对γMn基形状记忆合金中马氏体相变更加深入的认识，同时也发展了相场模型，使之能够用于更多问题的模拟。本文的主要研究内容包括：

1. 研究γMn基合金FCC-FCT马氏体相变过程中界面应力的演化，揭示马氏体组织和界面应力之间的相互关系；
2. 建立非等温相场模型，研究温度循环和应力循环过程中的马氏体组织的演化，以及潜热效应对体系温度的影响；
3. 建立多步马氏体相变的相场模型，研究MnNi合金中的FCC-FCT-FCO多步相变过程中的马氏体组织演化；
4. 利用有限元法实现相场模拟，研究复杂形状和复杂边界条件下的马氏体组织的演化，以及不同温度下的力学行为；
5. 利用有限元法实现弹塑性多晶相场模拟，研究多晶中马氏体相变的特征，以及相变过程中出现的塑性变形。

**参考文献**

[1] 本.刘.蒋.通.王. 吉勇. 大飞机上的“中国钢”. 中国冶金报. p.001.

[2] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体 第二版, 科学出版社, 1999.

[3] H. Bhadeshia, R. Honeycombe. Chapter 5 - Formation of Martensite. in: Bhadeshia H, Honeycombe R, (Eds.). Steels: Microstructure and Properties (Fourth Edition). Butterworth-Heinemann, 2017. pp. 135-177.

[4] 马鸣图, 吴宝榕. 双相钢:物理和力学冶金-第2版, 冶金工业出版社, 2009.

[5] G.K. Tirumalasetty, M.A. van Huis, C. Kwakernaak, J. Sietsma, W.G. Sloof, H.W. Zandbergen. Deformation-induced austenite grain rotation and transformation in TRIP-assisted steel, Acta Mater. 60 (2012) 1311-1321.

[6] L. Chang, T. Read. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals—the gold-cadmium beta phase, JOM 3 (1951) 47-52.

[7] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley. Effect of Low‐Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1475-1477.

[8] R.G.d. Lange, J.A. Zijderveld. Shape‐Memory Effect and the Martensitic Transformation of TiNi, J. Appl. Phys. 39 (1968) 2195-2200.

[9] K. Otsuka, T. Sawamura, K.i. Shimizu, C. Wayman. Characteristics of the martensitic transformation in TiNi and the memory effect, Metallurgical Transactions 2 (1971) 2583-2588.

[10] M.W. Burkart, T. Read. Diffusionless phase change in the indium-thallium system, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 197 (1953) 1516-1524.

[11] J.D. Eisenwasser, L.C. Brown. Pseudoelasticity and the strain-memory effect in Cu-Zn-Sn alloys, Metallurgical Transactions 3 (1972) 1359-1363.

[12] G.B. Kauffman, I. Mayo. The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications, The chemical educator 2 (1997) 1-21.

[13] G.F. Andreasen. Method and system for orthodontic moving of teeth. US, 1977.

[14] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Mater. Des. 56 (2014) 1078-1113.

[15] A. Nespoli, S. Besseghini, S. Pittaccio, E. Villa, S. Viscuso. The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators, Sensors and Actuators A: Physical 158 (2010) 149-160.

[16] F.T. Calkins, J.H. Mabe. Shape Memory Alloy Based Morphing Aerostructures, Journal of Mechanical Design 132 (2010) 111012.

[17] V. Bundhoo, E. Haslam, B. Birch, E.J. Park. A shape memory alloy-based tendon-driven actuation system for biomimetic artificial fingers, part i: Design and evaluation, Robotica 27 (2009) 131-146.

[18] F. BionicOpter. Inspired by dragonfly flight. Festo, (2013).

[19] F. Auricchio, E. Boatti, M. Conti. Chapter 11 - SMA Biomedical Applications. in: Lecce L, Concilio A, (Eds.). Shape Memory Alloy Engineering. Butterworth-Heinemann, Boston, 2015. pp. 307-341.

[20] 《中国组织工程研究与临床康复》杂志社. 医用TiNi形状记忆合金在中国临床医学领域的应用, 中国组织工程研究 15 (2011) 4565-4566.

[21] 杨军. 形状记忆合金海洋温差能发电装置的研究. 浙江大学, 2015.

[22] P.W. Alexander, A.L. Browne, N.L. Johnson, N.D. Mankame, G.P. Mcknight, A.C. Keefe, C.P. Henry, N.W. Pinto Iv. Vehicle energy harvesting device having a continuous loop of shape memory alloy. US, 2014.

[23] A.C. Keefe, G.P. Mcknight, G.A. Herrera, P.A. Bedegi, C.B. Churchill, A.L. Browne, J. Brown. Development of a Shape Memory Alloy Heat Engine Through Experiment and Modeling. ASME 2011 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, 2011. p.669-674.

[24] 蒋成保, 王敬民, 徐惠彬. 磁性形状记忆合金研究进展, 中国材料进展 9 (2011) 009.

[25] K. Ullakko, L. Wendell, A. Smith, P. Müllner, G. Hampikian. A magnetic shape memory micropump: contact-free, and compatible with PCR and human DNA profiling, Smart Materials and Structures 21 (2012) 115020.

[26] M.A.A. Farsangi, F. Cottone, H. Sayyaadi, M.R. Zakerzadeh, F. Orfei, L. Gammaitoni. Energy harvesting from structural vibrations of magnetic shape memory alloys, Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 103905.

[27] 钱苏昕, 袁丽芬, 晏刚, 鱼剑琳. 弹热制冷技术的发展现状与展望, 制冷学报 (2018).

[28] J. Tušek, K. Engelbrecht, E. Dan, S. Dall’Olio, J. Tušek, N. Pryds. A regenerative elastocaloric heat pump, Nature Energy 1 (2016) 16134.

[29] D. Bourgault, L. Porcar, S. Rivoirard, P. Courtois, V. Hardy. Entropy change of a Ni45.5Co4.5Mn37In13 single crystal studied by scanning calorimetry in high magnetic fields: Field dependence of the magnetocaloric effect, Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 092403.

[30] K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto, J. Zimmer. Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations, Nature 428 (2004) 55-59.

[31] J. Cui, Y.S. Chu, O.O. Famodu, Y. Furuya, J. Hattrick-Simpers, R.D. James, A. Ludwig, S. Thienhaus, M. Wuttig, Z. Zhang, I. Takeuchi. Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width, Nat Mater 5 (2006) 286-290.

[32] E.Z. Vintaikin, V.A. Udovenko, S.Y. Makushev, D.F. Litvin. Effect of uniaxial stresses on the character of the first-order antiferromagnetic phase transition in an Mn-8 At.% Ge alloy, Sov. Phys. J. 30 (1987) 261-265.

[33] N. Honda, Y. Tanji, Y. Nakagawa. Lattice Distortion and Elastic Properties of Antiferromagnetic γ Mn-Ni Alloys, J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 1931-1937.

[34] C. Zener. Elasticity and anelasticity of metals, University of Chicago press, 1948.

[35] N. Honda, Y. Tanji, Y. Nakagawa. The Orthorhombic Distortion in γ Manganese Alloys Containing Nickel, J. Phys. Soc. Jpn. 38 (1975) 589-589.

[36] E.Z. Vintaikin, V.M. Sakhno, V.A. Udovenko. Tetragonal manganese-germanium alloys, Sov. Phys. J. 22 (1979) 1228-1230.

[37] E.Z. Vintaikin, V.A. Udovenko, D.F. Litvin, S.Y. Makushev, V.B. Dmitriev. Shape memory effect in antiferromagnetic γ - manganese alloys, Russ. Phys. J. 28 (1985) 416-426.

[38] E.Z. Vintaikin, G.I. Nosova. Reversible shape memory effect in alloys of the Mn - Cu system, Met. Sci. Heat Treat. 38 (1996) 404-407.

[39] E.Z. Vintaikin, G.I. Nosova, V.D. Plakhtii. Structure and properties of a ribbon quenched from a molten Mn-Cu-Cr alloy with reversible shape memory, Metal Science and Heat Treatment 40 (1998) 423-426.

[40] E.Z. Vintaikin, G.I. Nosova. Plastic deformation of structurally inhomogeneous martensite in gamma-manganese alloys after FCC-FCT transformation, Doklady Physics 45 (2000) 58-61.

[41] E. Vintaikin, G. Nosova. Influence of external loads on the reversible effect of shape memory in alloys of the Mn–Cu system, Metal science and heat treatment 43 (2001) 160-162.

[42] G. Nosova, E. Vintaikin. Investigation of nature of two-way shape memory effect in γ-Mn based alloys, Scripta Mater. 40 (1999) 347–351.

[43] H. Kato, S. Miura. Microstructural aspects of the fcc–fct transformation during deformation in γ-Mn-Cu alloy single crystals, Philos. Mag. A 71 (1995) 781-803.

[44] F. Yin, Y. Ohsawa, A. Sato, K. Kawahara. Temperature Dependent Damping Behavior in a Mn-18Cu-6Ni-2Fe Alloy Continuously Cooled in Different Rates from the Solid Solution Temperature, Scripta Mater. 38 (1998) 1341-1346.

[45] F. Yin, Y. Ohsawa, A. Sato, K. Kawahara. Decomposition of High Temperature γ Mn Phase during Continuous Cooling and Resultant Damping Behavior in Mn 74.8 Cu 19.2 Ni 4.0 Fe 2.0 and Mn 72.4 Cu 20.0 Ni 5.6 Fe 2.0 Alloys, Mater. Trans., JIM 39 (1998) 841-848.

[46] F. Yin, Y. Ohsawa, A. Sato, K. Kawahara. X-ray diffraction characterization of the decomposition behavior of γMn phase in a Mn-30at.%Cu alloy, Scripta Mater. 40 (1999) 993-998.

[47] Y. Wu, F. Yin, K. Hono. The decomposed γ-phase microstructure in a Mn–Cu–Ni–Fe alloy studied by HRTEM and 3D atom probe, Scripta Mater. 46 (2002) 717-722.

[48] F. Yin, S. Takamori, Y. Ohsawa, A. Sato, K. Kawahara. The Effects of Static Strain on the Damping Capacity of High Damping Alloys, Mater. Trans. 43 (2002) 466-469.

[49] F. Yin, T. Sakaguchi, Q. Tian, A. Sakurai, K. Nagai. The twinning microstructure and damping behavior in Mn-30Cu (at%) alloy, Mater. Trans. 46 (2005) 2164-2168.

[50] M. Fukuhara, F. Yin, Y. Ohsawa, S. Takamori. High-damping properties of Mn–Cu sintered alloys, Mater. Sci. Eng., A 442 (2006) 439-443.

[51] Q. Tian, F. Yin, T. Sakaguchi, K. Nagai. Internal friction behavior of twin boundaries in tensile-deformed Mn–15 at.% Cu alloy, Mater. Sci. Eng., A 442 (2006) 433-438.

[52] Q. Tian, F. Yin, T. Sakaguchi, K. Nagai. Internal friction behavior of the reverse martensitic transformation in deformed MnCu alloy, Mater. Sci. Eng., A 438-440 (2006) 374-378.

[53] Q. Tian, F. Yin, T. Sakaguchi, K. Nagai. Reverse transformation behavior of a prestrained MnCu alloy, Acta Mater. 54 (2006) 1805-1813.

[54] F. Yin, T. Sakaguchi, Y. Zhong, A. Sakurai, K. Nagai. EBSD characterization of the twinning microstructure in a high-damping Mn-Cu alloy, Mater. Trans. 48 (2007) 2049-2055.

[55] Y. Zhong, F. Yin, T. Sakaguchi, K. Nagai, K. Yang. Dislocation structure evolution and characterization in the compression deformed Mn–Cu alloy, Acta Mater. 55 (2007) 2747-2756.

[56] Y. Jiazhen, L. Ning, F. Xu, Z. Ying. The strengthening effect of spinodal decomposition and twinning structure in MnCu-based alloy, Mater. Sci. Eng., A 618 (2014) 205-209.

[57] Y. Jiazhen, L. Ning﻿, F. Xu, L. Wenbo, L. Ying, Z. Xiuchen. Effect of Pre-Deformation and Subsequent Aging on the Damping Capacity of Mn-20 at.%Cu-5 at.%Ni-2 at.%Fe alloy, Adv. Eng. Mater. 17 (2015) 1332-1337.

[58] K. Shimizu, Y. Okumura, H. Kubo. Crystallographic and Morphological Studies on the FCC to FCT Transformation in Mn-Cu alloys, Trans. Jpn. Inst. Met. 23 (1982) 53-59.

[59] 杜立飞. 复杂条件下金属凝固过程的相场方法模拟研究, (2014).

[60] 邱嫡. 钛合金晶体缺陷附近析出相场法, 博士学位论文 (2016).

[61] Y. Wang, A. Khachaturyan. Three-dimensional field model and computer modeling of martensitic transformations, Acta Mater. 45 (1997) 759-773.

[62] A. Artemev, Y. Wang, A.G. Khachaturyan. Three-dimensional phase field model and simulation of martensitic transformation in multilayer systems under applied stresses, Acta Mater. 48 (2000) 2503-2518.

[63] A. Artemev, Y. Jin, A.G. Khachaturyan. Three-dimensional phase field model of proper martensitic transformation, Acta Mater. 49 (2001) 1165-1177.

[64] Y.M. Jin, A. Artemev, A.G. Khachaturyan. Three-dimensional phase field model of low-symmetry martensitic transformation in polycrystal: simulation of ζ′2 martensite in AuCd alloys, Acta Mater. 49 (2001) 2309-2320.

[65] Y.U. Wang, Y.M. Jin, A.G. Khachaturyan. The effects of free surfaces on martensite microstructures: 3D phase field microelasticity simulation study, Acta Mater. 52 (2004) 1039-1050.

[66] O.u.U. Salman, A. Finel, R.m. Delville, D. Schryvers. The role of phase compatibility in martensite, J. Appl. Phys. 111 (2012) 103517.

[67] Y. Gao, N. Zhou, D. Wang, Y. Wang. Pattern formation during cubic to orthorhombic martensitic transformations in shape memory alloys, Acta Mater. 68 (2014) 93-105.

[68] J. Man, J.H. Zhang, Y.H. Rong. Microstructural evolution of Mn-rich antiferromagnetic Mn–Cu alloy under temperature field, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 131904.

[69] Y. Cui, J. Wan, J. Zhang, Y. Rong. Kinetics, mechanism, and pathway of reorientation of multi-variants in Ni-Mn-Ga shape memory alloys under continuous compressive stress: Phase-field simulation, J. Appl. Phys. 112 (2012) 094908.

[70] 宋鹏程, 柳文波, 陈磊, 张弛, 杨志刚. 形状记忆合金Au(30)Cu(25)Zn(45)中热弹性马氏体相变的相场模拟, 金属学报 52 (2016) 1000-1008.

[71] J.X. Zhang, L.Q. Chen. Phase-field model for ferromagnetic shape-memory alloys, Philos. Mag. Lett. 85 (2005) 533-541.

[72] P.P. Wu, X.Q. Ma, J.X. Zhang, L.Q. Chen. Phase-field simulations of stress-strain behavior in ferromagnetic shape memory alloy Ni2MnGa, J. Appl. Phys. 104 (2008) 073906.

[73] H.B. Huang, X.Q. Ma, J.J. Wang, Z.H. Liu, W.Q. He, L.Q. Chen. A phase-field model of phase transitions and domain structures of NiCoMnIn metamagnetic alloys, Acta Mater. 83 (2015) 333-340.

[74] A. Yamanaka, T. Takaki, Y. Tomita. Elastoplastic phase-field simulation of self- and plastic accommodations in martensitic transformation, Mater. Sci. Eng., A 491 (2008) 378-384.

[75] X.H. Guo, S.Q. Shi, X.Q. Ma. Elastoplastic phase field model for microstructure evolution, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 221910-221910-221913.

[76] A. Malik, H.K. Yeddu, G. Amberg, A. Borgenstam, J. Ågren. Three dimensional elasto-plastic phase field simulation of martensitic transformation in polycrystal, Mater. Sci. Eng., A 556 (2012) 221-232.

[77] Y. Tsukada, Y. Kojima, T. Koyama, Y. Murata. Phase-field Simulation of Habit Plane Formation during Martensitic Transformation in Low-carbon Steels, ISIJ Int. 55 (2015) 2455-2462.

[78] L.Q. Chen, J. Shen. Applications of Semi-Implicit Fourier-Spectral Method to Phase Field Equations, Comput. Phys. Commun. 108 (1998) 147-158.

[79] H. She, Y. Liu, B. Wang. Phase field simulation of heterogeneous cubic→tetragonal martensite nucleation, Int. J. Solids Struct. 50 (2013) 1187-1191.

[80] M. Mamivand, M. Asle Zaeem, H. El Kadiri. Effect of variant strain accommodation on the three-dimensional microstructure formation during martensitic transformation: Application to zirconia, Acta Mater. 87 (2015) 45-55.

[81] M. Mamivand, M. Asle Zaeem, H. El Kadiri. Shape memory effect and pseudoelasticity behavior in tetragonal zirconia polycrystals: A phase field study, Int. J. Plast. 60 (2014) 71-86.

[82] Y. Sun, J. Luo, J. Zhu. Phase field study of the microstructure evolution and thermomechanical properties of polycrystalline shape memory alloys: Grain size effect and rate effect, Comput. Mater. Sci. 145 (2018) 252-262.

[83] F. Falk. Model free energy, mechanics, and thermodynamics of shape memory alloys, Acta Metall. 28 (1980) 1773-1780.

[84] F. Falk. Ginzburg-Landau theory of static domain walls in shape-memory alloys, Z. Phys. B: Condens. Matter 51 (1983) 177-185.

[85] R. Ahluwalia, T. Lookman, A. Saxena. Elastic deformation of polycrystals, Phys Rev Lett 91 (2003) 055501.

[86] R. Ahluwalia, T. Lookman, A. Saxena, S.R. Shenoy. Pattern formation in Ferroelastic Transitions, Phase Transitions 77 (2004) 457-467.

[87] R. Ahluwalia, T. Lookman, A. Saxena. Dynamic strain loading of cubic to tetragonal martensites, Acta Mater. 54 (2006) 2109-2120.

[88] R. Ahluwalia, S.S. Quek, D.T. Wu. Simulation of grain size effects in nanocrystalline shape memory alloys, J. Appl. Phys. 117 (2015) 244305.

[89] G. Xu, C. Wang, J.I. Beltrán, J. Llorca, Y. Cui. Landau modeling of dynamical nucleation of martensite at grain boundaries under local stress, Comput. Mater. Sci. 118 (2016) 103-111.