**第四章 热弹性马氏体相变及其潜热效应**

**4.1 引言**

形状记忆合金呈现多种优异性能，如13%的超弹性应变[1]、上千万次相变循环的疲劳稳定性[2]、9.5%的磁致应变[3]、大于5K绝热温度改变的磁热效应[4]、大于10K温度改变的弹热效应[5]等。这些优异性能源自于高对称奥氏体相和低对称马氏体相之间的转变。降温时，亚稳的奥氏体发生无扩散型结构相变，转变为稳定的马氏体。形状记忆合金中的马氏体相变通常属于热弹性相变，即相界面具有很好地迁移能力，马氏体将随着温度降低和升高而分别长大和缩小。热弹性马氏体相变通常在一个温度区间完成，其间马氏体含量与温度有关，即属于变温相变[6]。当相界面处于热弹性平衡状态时，弹性应变能的升高阻碍了相变的继续进行，通过降温增加化学驱动力可使界面向着奥氏体方向迁移。虽然界面应力阻碍了马氏体的长大，外加应力却可以诱发马氏体相变发生。例如，当温度高于两相热力学平衡温度时，高于临界值的外加应力将诱发奥氏体转变为马氏体。应力诱发相变时，伴随着明显的宏观应变。应力卸载时，发生逆相变，应变回复。

Olson和Cohen[7]表述了扁球形马氏体长大时模型能量的变化，其中能量包括体化学自由能、弹性应变能和界面能。根据公式，马氏体在增厚过程中，当弹性能升高系数等于体化学能降低系数的一半时，相界面停止迁移。考虑到界面迁移需要切应力，在能量表达式中加入切应力导致的耗散功，从而解释相变滞后现象。关于应力诱发一级相变，Kato和Pak[8]推导了含应力项的相变自由能表达式，即

(4.1)

其中，、和分别是新相和母相的Gibbs自由能差、焓差和熵差。是应力张量，是相变应变。根据式(4.1)，可求得时应力和温度之间的关系式，即Clausius-Claperyon方程

(4.2)

其中T0是无应力时的两相热力学平衡温度。

马氏体相变属于一级相变，因此相变时将出现明显的潜热释放现象，逆相变时吸热。释放的潜热量可通过时差扫描量热仪测得。热量从相变的位置向周围传导，从而引起局部温度升高。Messner和Werner[9]计算了形状记忆合金应力诱发马氏体相变时，不同加载速率和换热系数对应的温度场分布。Shibata等[10]计算得到Fe-33Ni材料发生马氏体相变时潜热效应导致的局部温度升高可达70K，可能导致点阵不变应变的方式由孪生变为位错滑移。Seiner等[11] 在实验上通过在材料中形成温度梯度，对相界面的迁移速率进行了控制。Ball等[12] 则通过局域加热研究了形变之后的马氏体在加热时偏爱的形核位置。Zanotti等[13] 研究了马氏体相变存在下的形状记忆合金的热传导特性，发现相变对热传导具有阻碍作用。随着材料的热效应受到大量的关注[14]，形状记忆合金的弹热效应被广泛研究[5, 15-17]。在超弹性加载和卸载过程中，伴随着正相变和逆相变将引起放热和吸热。弹热效应在制冷领域具有潜在应用，在超弹性过程中材料表面温度会随着局部的相变而升高、随逆相变而降低[18-21]。对于超弹性变形，随着应变速率的增加，局部温度升高幅度增加，应力平台变为斜率为正的直线，认为是温度升高稳定奥氏体所致[19]。Grandi等[22]建立了形状记忆合金宏观力学行为的一维非等温Ginzburg-Landau模型，模拟发现相变潜热引起的应变速率效应和实验结果相符。

如上所述，热弹性马氏体相变受到温度场和应力场控制。在热诱发相变中，内应力场导致了相界面处于热弹性平衡状态。在应力诱发相变中，随着温度升高，相变临界应力升高。而显著的相变潜热将影响相变行为，以及在制冷技术领域有潜在的应用。建立非等温相场模型，是研究上述问题的有效方法。在已有的马氏体相变相场模型中，通过微弹性理论计算应力场，将应力场对相变的贡献考虑到马氏体演化方程中。然而，当前大部分的研究都模拟某一温度下相变产生的马氏体组织，而没有关注相变的热弹性特征和高于平衡温度时的应力诱发相变。满蛟等[23]模拟了系统温度改变后孪晶马氏体的变化，发现孪晶随温度升降而分别缩小和长大。本章将热传导方程加入相场模型中，建立了三维马氏体相变非等温相场模型。利用此模型，本章研究了MnCu合金中的热弹性马氏体相变及其潜热效应，主要包括热诱发孪晶马氏体的热弹性特征、拉压载荷下的应力诱发马氏体相变、伴随着相变过程的潜热效应等。

**4.2 模拟方法**

在非等温相场模型中，利用Fourier热传导方程来描述温度场的变化

(4.3)

其中，T是温度场，系数*ρ*，*c*和*λ*分别是密度、比热和热传导系数。是内部热源变化率，在本章即为相变潜热变化率，其表达式为

(4.4)

其中，*Q*是相变潜热。本章采用绝热周期性边界条件，在Fourier空间求解热传导方程。

本章将用到完全约束边界条件和应力控制边界条件，对应的应力表达式为

(4.5)

(12)

将模型划分为65×65×65的网格，设置格点间距为32nm。和第三章相同，本章假定表面附近的3层网格不发生相变。模型参数采用Mn-22at.%Cu合金的物理参数，其中与温度无关的参数如表4-1所示。化学驱动力以及能垒随温度变化

∆*G*m = *Q*(*T* − *T*0)/*T*0 (4.6)

(4.7)

表3.1 温度无关的模型参数

Table 3.1 Model Parameters that do not change with temperature

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 模型参数 | 符号 | 数值(或表达式) | 单位 |
| 两相平衡温度 | *T*0 | 245 | K |
| 相变潜热 | *Q* | 4.84×107 | J/m3 |
| 晶格应变 | *ε*3，*ε*1 | -0.02，0.01 | 1 |
| 弹性模量 | *E* | 0.72×1011 | Pa |
| 泊松比 | *ν* | 0.16 | 1 |
| 梯度能系数 | *β* | 2.5×10-9 | J/m |
| 密度 | *ρ* | 7500 | kg/m3 |
| 比热 | *c* | 352 | J/kg/K |
| 热传导系数 | *λ* | 40 | J/m/s/K |
| 动力学系数 | *L*0 | 50 | m3/s/J |

**4.3 热诱发马氏体相变**

对于FCC-FCT相变，孪晶马氏体是最常见的微观组织。在本节的模拟中，为了研究孪晶马氏体，只模拟变体2和变体3，而设置变体1不存在。限制序参量在0和1之间，在模型中间放置1小片孪晶马氏体作为初始条件，模拟降温和随后升温过程中的相变行为。发现当温度不高于222K时，马氏体核胚才长大，因此本节对应的马氏体相变开始温度为222K。无维化的时间步长设置为0.01。相变潜热的释放导致材料温度升高。模拟时，采用阶跃式变温，即在每个温度绝热相变0.336μs后，将模型的温度设置为下一个温度。

**4.3.1 组织演化**

图1展示了降温和随后升温过程中微观组织的演化。222K时，小块核胚长成一大块包含多片变体2和变体3的马氏体。随着温度降低，马氏体继续长大，至187K时奥氏体几乎全部转变为马氏体，形成一块立方孪晶马氏体。加热时，逆相变在低于Ms温度便已经开始，在222K时靠近边界的一部分马氏体已转变为奥氏体。当温度升高至232K时，模型内只剩下一小片孪晶马氏体。比较之下可以发现，逆相变过程中组织的演化并非沿着正相变相反的路径。正相变时，单变体片的尺寸和数量同时增加；逆相变时，马氏体在[-1 1 0]方向缩小，但是单变体片的数量基本不变，符合原位光镜的观察结果[24]。对于232K时的片状孪晶，孪晶面为(0 1 1)面，宏观惯习面为(-1 1 0)面，和微弹性理论预测的弹性应变能最小化对应的孪晶马氏体[25]十分相符，同时也符合文献中的模拟结果[26]。

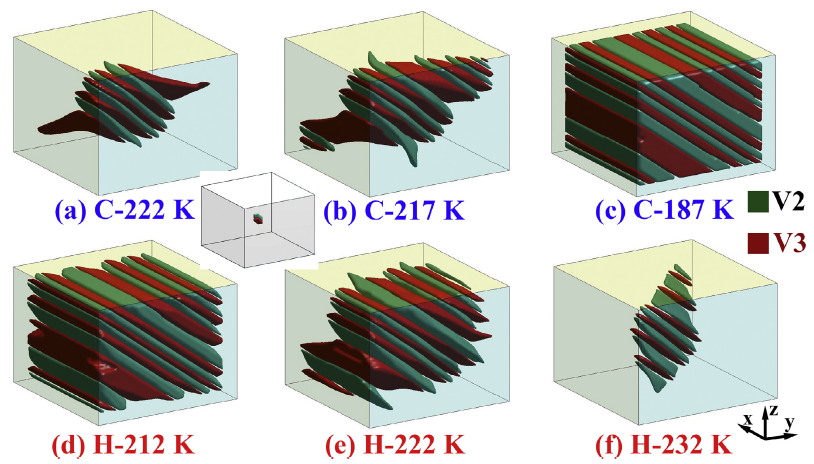


图4-1 降温相变和随后的升温逆相变过程中各温度对应的微观组织(a – f)，图中小插图是初始时设置的马氏体核胚

模拟过程中， 体系序参量平均值()可用来代表马氏体含量，随模拟时间的变化情况如图4-2所示。在某些温度，演化0.336μs后马氏体含量几乎不再随时间而变化，即相界面处于热弹性平衡状态，如降温时的217K和升温时的222K。187K时，整个材料处于马氏体状态，然而序参量的值约为0.9，小于平衡值1。实际上，由于采用了完全约束边界条件，相变应变的非协调部分将导致材料内部出现明显的内应力。内应力阻碍了序参量的继续演化，同时在材料内部存储了大量的弹性应变能。另外，正相变和逆相变之间存在相变滞后，例如升温时222K的马氏体含量高于降温时217K的含量。受限于模拟时间，本节没有马氏体含量随温度变化的精确曲线。根据当前的模拟结果，相变特征温度包括正相变开始温度Ms = 222K，正相变结束温度Mf = 202K，逆相变开始温度As = 217K，逆相变结束温度Af = 237K。Ms温度低于实验结果20K左右[24]，原因主要是选取的T0温度和实际情况不相符。相变温度范围小于多晶MnNi合金的范围[27]。通常认为相变滞后源自于界面迁移所需的耗散功[28]。然而，根据当前的模拟结果，正逆相变时马氏体组织不同的演化路径也将导致相变滞后。逆相变时，组织演化沿着更加优化的路径演化，从而在相同的温度，和正相变相比，可以保留更多的马氏体。



图4-2 降温(a)和升温(b)时模型中序参量平均值随模拟时间的变化曲线

**4.3.2 潜热效应**

本章建立的非等温相场模型可用于模拟非均匀温度场下的马氏体相变。虽然本章没有模拟变温过程中的传热现象，但考虑到了相变潜热效应。图4-3是相变过程中和潜热相关的结果。逆相变时，随着马氏体含量的降低，体系温度降低。随着相变速率的减小，模型中的温差减小。最终体系温度从232K降到了229.6K。图4-3b中的热流是绝热等温相变时的总热流。模拟得到的DSC曲线和实验结果基本相符，也体现出相变滞后现象。图4-4展示了绝热相变过程中的组织场及其对应的温度场。温度最高点出现在相界面上，释放的潜热逐渐传导至周围。随着相变趋近于平衡状态，温度场逐渐变得均匀。Shibata等[10]计算相变潜热时得到的70K温升对应的界面迁移速率为1.1×103m/s。如果将相变简化为简单的增厚过程，图4e对应的相变速率为1.7×10-1m/s。相比之下，本节模拟得到的相变速率偏小，因此相变时只出现了较小的温差。

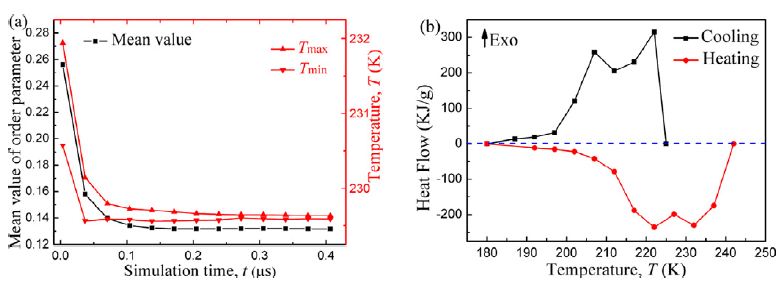


图4-3 232K绝热逆相变过程中，平均序参量、体系最高和最低温度随模拟时间的变化(a)。模拟过程中热流随温度的变化曲线

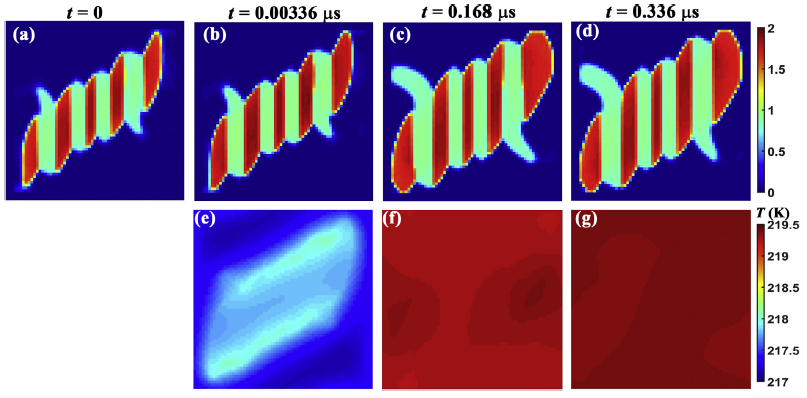


图4-4 在217K开始的绝热相变过程中的组织演化(a – d)，及其对应的温度场(e – g)。

4.3.3 内应力场

4.4 应力诱发马氏体相变

4.5 潜热效应的影响因素

4.6 本章小结

**参考文献**

[1] Y. Tanaka, ., Y. Himuro, ., R. Kainuma, ., Y. Sutou, ., T. Omori, ., K. Ishida, . Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity, Science 327 (2010) 1488-1490.

[2] C. Chluba, W. Ge, R.L. de Miranda, J. Strobel, L. Kienle, E. Quandt, M. Wuttig. Ultralow-fatigue shape memory alloy films, Science 348 (2015) 1004-1007.

[3] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1746.

[4] J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, J.D. Moore, O. Gutfleisch. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions, Nat. Mater. 11 (2012) 620-626.

[5] G.J. Pataky, E. Ertekin, H. Sehitoglu. Elastocaloric cooling potential of NiTi, Ni2FeGa, and CoNiAl, Acta Mater. 96 (2015) 420-427.

[6] H. Zheng, W. Wang, D. Wu, S. Xue, Q. Zhai, J. Frenzel, Z. Luo. Athermal nature of the martensitic transformation in Heusler alloy Ni–Mn–Sn, Intermetallics 36 (2013) 90-95.

[7] G.B. Olson, M. Cohen. Thermoelastic behavior in martensitic transformations, Scripta Metall. 9 (1975) 1247-1254.

[8] M. Kato, H.R. Pak. Thermodynamics of Stress‐Induced First‐Order Phase Transformations in Solids, Physica Status Solidi 123 (1984) 415-424.

[9] C. Messner, E.A. Werner. Temperature distribution due to localised martensitic transformation in SMA tensile test specimens, Comput. Mater. Sci. 26 (2003) 95-101.

[10] A. Shibata, S. Morito, T. Furuhara, T. Maki. Substructures of lenticular martensites with different martensite start temperatures in ferrous alloys, Acta Mater. 57 (2009) 483–492.

[11] H. Seiner, M. Landa, P. Sedlák. Propagation of an austenite-martensite interface in a thermal gradient, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Physics Mathem 56 (2007) 218-225.

[12] J.M. Ball, K. Koumatos, H. Seiner. Nucleation of austenite in mechanically stabilized martensite by localized heating, J. Alloy. Compd. 577 (2013) S37–S42.

[13] C. Zanotti, P. Giuliani, A. Chrysanthou. Martensitic–Austenitic phase transformation of Ni–Ti SMAs: Thermal properties, Intermetallics 24 (2012) 106-114.

[14] X. Moya, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur. Caloric materials near ferroic phase transitions, Nat Mater 13 (2014) 439-450.

[15] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, A. Planes. Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 125901.

[16] F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, X. Jin. Elastocaloric effect by a weak first-order transformation associated with lattice softening in an Fe-31.2Pd (at.%) alloy, Acta Mater. 87 (2015) 8-14.

[17] F. Xiao, M. Jin, J. Liu, X. Jin. Elastocaloric effect in Ni50Fe19Ga27Co4 single crystals, Acta Mater. 96 (2015) 292-300.

[18] L. An, W.M. Huang. Transformation characteristics of shape memory alloys in a thermal cycle, Mater. Sci. Eng., A 420 (2006) 220-227.

[19] X. Zhang, P. Feng, Y. He, T. Yu, Q. Sun. Experimental study on rate dependence of macroscopic domain and stress hysteresis in NiTi shape memory alloy strips, Int. J. Mech. Sci. 52 (2010) 1660-1670.

[20] A. Ahadi, Q. Sun. Effects of grain size on the rate-dependent thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi, Acta Mater. 76 (2014) 186-197.

[21] H. Ossmer, F. Lambrecht, M. Gültig, C. Chluba, E. Quandt, M. Kohl. Evolution of temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling, Acta Mater. 81 (2014) 9-20.

[22] D. Grandi, M. Maraldi, L. Molari. A macroscale phase-field model for shape memory alloys with non-isothermal effects: Influence of strain rate and environmental conditions on the mechanical response, Acta Mater. 60 (2012) 179-191.

[23] 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.

[24] 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.

[25] A.G. Khachaturyan. Theory of structural transformations in solids, Wiley, 1983.

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

[27] W.Y. Peng, X.Y. Wang, J.J. Zhang, J.H. Zhang. Magnetic-field-induced strain in an antiferromagnetic γ-MnNi alloy, J. Appl. Phys. 99 (2006) 033908.

[28] J. Ortín, A. Planes. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations, Acta Metall. 36 (1988) 1873–1889.