

NiTi 记忆合金中 R 相和马氏体相中 孪晶界面的群论分析*

衣虎春 朱 敏 杨大智

(大连工学院材料工程系)

1987年7月27日收到

利用母相群对低温相群陪集分解的理论, 确定了 NiTi 形状记忆合金中 R 相存在四种变体, 变体之间以 $\{110\}_p$ 和 $\{100\}_p$ 作为孪晶界面, 四种变体可构成三种自适应群. 马氏体相中存在三种变体, 变体间的孪晶界面为 $\{110\}_m$, 三种变体可以构成四种呈三角形分布的自适应群. 所得结果与实验工作基本一致.

一、引 言

近等原子比成份的 NiTi 形状记忆合金是一种新型功能材料, 近年来受到人们广泛的重视^[1-3]. 降温接近 M_s 点时, 该合金将发生由母相到 R 相的结构转变, 母相的结构为 B2, R 相的结构为菱面体. 早期有人认为该相变是马氏体的预相变, 近来已证明了这是一个独立的相变^[2-4]. 温度进一步降低至 M_f 以下发生马氏体相变, 马氏体相的结构为畸变的 B19 型.

合金发生结构相变后, 一般地将在其低温相存在各种畴, 这些畴之间通常都存在一定的晶体学关系, 这些具有不同位相、相互间有一定晶体学关系的畴也称为变体.

具有较高对称性的母相发生相变后, 将失去一部分对称元素转变为对称性较低的低温相. 在结构相变的研究中, 群论方法被广泛应用^[5-7]. Tendeloo 等人^[7]和 Guymont 等人^[8,9]将空间群的陪集分解理论成功地应用于无序 $\rightarrow$ 有序转变和某些位移型相变, 确定合金中存在的畴界类型. 但能否将其用于热弹性马氏体相变尚未见报道. 应该指出: 该理论用于结构相变的前提是新旧相之间存在确定的晶体学关系.

Wayman 等人^[2,10,11]利用电子显微镜、全相等方法发现, NiTi 记忆合金中的 R 相存在四个变体, 变体间以母相的 $\{110\}_p$ 和 $\{100\}_p$ 面作为其孪晶面. 四种变体可以形成三种自适应群. 马氏体相中存在三种变体, 变体间以 $\{110\}_m$ 或近 $\{110\}_m$ 作为其孪晶面. 三种变体可以形成四种三角形式的自适应群. 本文利用母相群对低温相群陪集分解的方法, 试图从理论上证明上述实验事实. 该理论不仅可预言变体间孪晶界面的存在, 而且还可得到变体形成的自适应群的类型. 本文的结果表明, 此理论用于热弹性马氏体相变是可行的.

* 国家自然科学基金资助的课题.

二、理论简述

高温相的空间群为 G_p , 低温相的空间群为 H_l . 若在 H_l 的对称操作下, 某一变体 V 保持不变, $V = H_l V$, 则 H_l 叫做变体 V 的群. 设 $g_i \in G_p$, 但 $g_i \notin H_l$, g_i 是相变以后所消失了的某个对称操作, 则将 g_i 作用于变体 V 将产生另一个变体 $V' = g_i V$. 显然有

$$V' = g_i H_l V = g_i H_l g_i^{-1} V'. \quad (1)$$

$H_l' = g_i H_l g_i^{-1}$ 即为新变体 V' 的群. H_l 和 H_l' 相互共轭. (1) 式表明新变体 V' 可由旧变体 V 的群 H_l 得到. 新旧变体间的畴界由 g_i 对旧变体的群 H_l 的左陪集 $g_i H_l$ 决定^[8,9].

相变后消失的对称操作 $g_2, g_3, \dots$, 对 H_l 作左陪集 $g_2 H_l, g_3 H_l, \dots$, 可得到其它变体 $V'', V''', \dots$. 变体的数目由 G_p 向 H_l 展开给出的陪集数目决定. G_p 对 H_l 的陪集分解形式为

$$G_p = e H_l + g_1 H_l + g_2 H_l + \dots + g_i H_l + \dots + g_{n-1} H_l, \quad (2)$$

其中 e 为单位操作, $g_i = (R_i | \tau_i)$ $i = 1, 2, \dots, n-1$ 为相变后消失了的对称操作. R_i 为点群操作, τ_i 为平移操作. (2) 式中的每一项均表示一个变体. 相变后仅是平移操作消失, 变体称为平移畴, 界面为反相畴界; 相变后消失的仅是点群操作, 畴为取向畴, 界面是孪晶界面; 相变后既有点群操作又有平移操作的消失, 变体间的界面可能是反相畴界或孪晶界, 也可能是二者的混合, 称为平移-孪生界面, 视具体情况而定.

本文所考虑的 $B2 \rightarrow R$ 相和 R 相 $\rightarrow$ 马氏体相的转变都是畸变不大的点阵改建过程, 在母相单胞中可以构造出与新相相近的单胞, 稍作畸变 (一般小于 5%) 即得到新相. 因此将相变前后平移对称操作近似看作不变, 只考虑点对称操作的变化. 推导出的界面皆为孪晶界面. 变体的数目 n 则是 G_p 相对于它本身的平移群 T 的商群 G_p/T 的阶数与 H_l 对应于 T 的商群 H_l/T 的阶数之比

$$n = \frac{N(G_p/T)}{N(H_l/T)}, \quad (3)$$

$N(G_p/T)$ 和 $N(H_l/T)$ 分别为商群 G_p/T 和 H_l/T 的阶数.

三、在 NiTi 形状记忆合金中的应用

1. 母相 (B2) $\rightarrow$ R 相转变

母相空间群为 P_{m3m} , 共有 48 个点对称操作, 见表 1.

合金在临界温度 T_R 转变为 R 相, 空间群为 $P_{31m}^{[13,14]}$. 根据电子显微镜观察^[14], 按六角点阵描述 R 相时, R 相与母相的取向关系为 $(111)_{B2} // (001)_R$. 由于母相 B2 有四个等效的 (111) 面, 因而有四种等效的但不同位相的取向关系. 根据母相与 R 相的晶体学关系, 可用母相单胞的密勒指数表示 R 相的对称元素. R 相的 $\bar{3}$ 轴沿立方单胞的 $\langle 111 \rangle$ 方向, 可以构成四个相互共轭的群: $P_{3(111)1m}$, $P_{3(\bar{1}\bar{1}\bar{1})1m}$, $P_{3(\bar{1}11)1m}$ 和 $P_{3(1\bar{1}\bar{1})1m}$. P_{31m} 相对于它的平移群 T 的商群 P_{31m}/T 与点群 $\bar{3}1m$ 是同形的, 它有 12 个对称操作. 由 (3) 式可得出 R 相中可能存在的变体数目为 4, 与实验观察一致^[10,11].

表 1 P_{m3m} 群的点对称操作

1	$3^1_{[111]}$	$3^2_{[111]}$	$m_{[0\bar{1}1]}$	$m_{[10\bar{1}]}$	$m_{[\bar{1}01]}$
$\bar{1}$	$3^1_{[111]}$	$3^2_{[111]}$	$2_{[0\bar{1}1]}$	$2_{[\bar{1}10]}$	$2_{[\bar{1}0\bar{1}]}$
$4^2_{[100]}$	$3^1_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$3^1_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$m_{[011]}$	$\bar{4}^3_{[001]}$	$\bar{4}^1_{[010]}$
$4^2_{[010]}$	$3^2_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$3^2_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$\bar{4}^3_{[100]}$	$\bar{4}^1_{[00\bar{1}]}$	$m_{[\bar{1}01]}$
$4^2_{[001]}$	$3^2_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$3^1_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$\bar{4}^1_{[100]}$	$m_{[\bar{1}10]}$	$\bar{4}^3_{[010]}$
$m_{[100]}$	$3^1_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$3^1_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$2_{[011]}$	$\bar{4}^3_{[001]}$	$\bar{4}^1_{[010]}$
$m_{[010]}$	$3^2_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$3^2_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$\bar{4}^3_{[100]}$	$\bar{4}^1_{[00\bar{1}]}$	$2_{[\bar{1}01]}$
$m_{[001]}$	$3^2_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$3^1_{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$\bar{4}^1_{[100]}$	$2_{[\bar{1}10]}$	$\bar{4}^3_{[010]}$

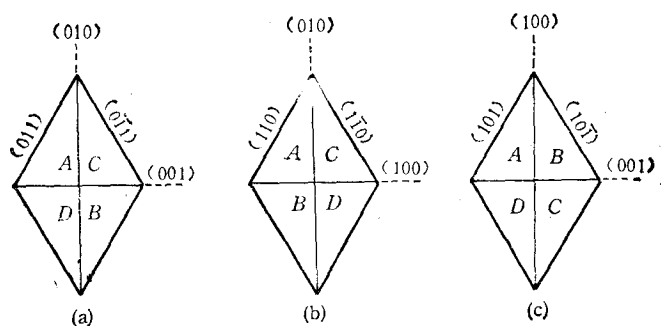
在平移对称操作不变的情况下将 P_{m3m} 对 P_{31m} 作陪集分解:

$$P_{m3m} = P_{3[111]1m} + \{m_{[100]}, m_{[011]}\}P_{3[111]1m} + \{m_{[010]}, m_{[101]}\}P_{3[111]1m} + \{m_{[001]}, m_{[110]}\}P_{3[111]1m}, \quad (4)$$

式中 $\{m_{[100]}, m_{[011]}\}$ 等表示镜面 $m_{[100]}$ 或 $m_{[011]}$. 四个变体分别记为 V_A, V_B, V_C 和 V_D . 变体 B, C 和 D 与变体 A 的关系为: $V_B = \{m_{[100]}, m_{[011]}\} \cdot V_A$, $V_C = \{m_{[010]}, m_{[101]}\} \cdot V_A$, $V_D = \{m_{[001]}, m_{[110]}\} \cdot V_A$. 表明 $A-B$ 之间的孪晶面为 $m_{[100]}$ 或 $m_{[011]}$, $A-C$ 之间的孪晶面为 $m_{[010]}$ 或 $m_{[101]}$, $A-D$ 之间的孪晶面为 $m_{[001]}$ 或 $m_{[110]}$.

可以证明: $V_C = \{m_{[001]}, m_{[110]}\} \cdot V_B$, $V_D = \{m_{[110]}, m_{[0\bar{1}1]}\} \cdot V_C$, $V_B = \{m_{[010]}, m_{[10\bar{1}]}\} \cdot V_D$. 亦即 $C-D$ 之间的孪晶面是 $m_{[100]}$ 或 $m_{[0\bar{1}1]}$, $B-C$ 之间的孪晶面是 $m_{[001]}$ 或 $m_{[110]}$, $B-D$ 之间的孪晶面是 $m_{[010]}$ 或 $m_{[10\bar{1}]}$.

由上面得到的变体之间的孪晶面, 可以画出四个变体之间的晶体学关系如图 1 所示, 共有三种不同组合. 这就是 Wayman 等人^[10,11]在实验中所发现的三种可能的由变体构成的自适应群.

图 1 R 相中存在的三种自适应群, A, B, C 和 D 表示四种变体

同理, 将 P_{m3m} 对其它三个共轭子群作陪集分解, 得到的变体间的孪晶面与(4)式得到的完全相同. 四个变体所构成的自适应群亦完全相同(图 1).

2 R 相 $\rightarrow$ 马氏体相转变

合金冷到 M_s 温度以下, R 相转变为马氏体相. 马氏体相为畸变的 B19 结构, 但属于何种空间群, 长期以来有争议^[12]. 近来多数人认为 $P_{2_1/m}$. 本文也以该群进行讨论.

发生马氏体相变时, 点阵的畸变进一步增大, 原子在一定程度上重新调整, 使其对称

性进一步下降。根据马氏体相与母相取向关系的实验结果^[12]

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_P = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_M,$$

其中 P 和 M 分别表示母相和马氏体相。在忽略晶格畸变的情况下, 可知马氏体相的群 P_{21}/m 的 Z_1 轴应沿立方母相单胞的 $\langle 110 \rangle$ 方向, 如图 2 所示。

在下面的讨论中, 我们仍将平移对称操作看作不变而仅考虑 P_{21}/m 的点群 C_{2h} 。令 C_{2h} 的二次轴沿母相的 $[101]$ 方向, 则该群的点阵操作为:

$$\{1, 2_{[101]}, m_{[101]}, T\}.$$

当二次轴沿某一确定的 $\langle 110 \rangle$ 方向时, 对应的将有两种 R 相的群。例如, 在 $C_{2[101]h}$ 的情形, 所对应的 R 相的点群为 $\bar{3}_{[111]}m$ 或 $\bar{3}_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}m$

$\bar{3}_{[111]}m$ 对 $C_{2[101]h}$ 作陪集分解

$$\bar{3}_{[111]}m = C_{2[101]}h + m_{[110]}C_{2[101]}h + m_{[\bar{0}\bar{1}\bar{1}]}C_{2[101]}h, \quad (5)$$

式中等号右端三项对应着马氏体相的三个变体, 记为 V_A , V_B 和 V_C 。则变体 A-B 间的孪晶面为 $m_{[110]}$, A-C 间的孪晶面为 $m_{[\bar{0}\bar{1}\bar{1}]}$ 。还可以证明 B-C 间的孪晶面为 $m_{[101]}$ 。三个变

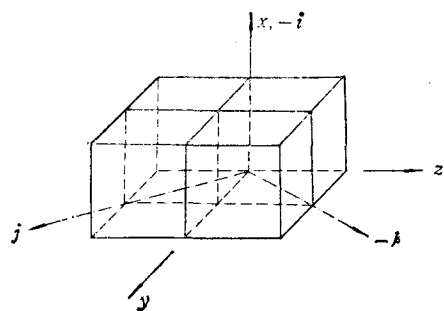


图 2 NiTi 合金的母相与马氏体相的晶体学关系

x, y, z 为母相坐标; i, j, k 为马氏体相坐标

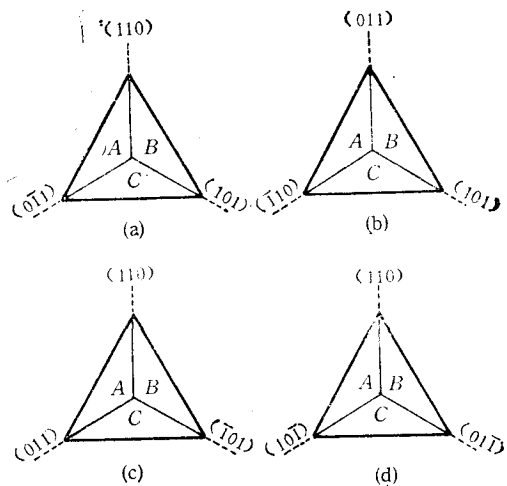


图 3 马氏体中的四种自适应群

A, B, C 表示三种变体

体构成的三角形形式的自适应群如图 3(a) 所示。对 $\bar{3}_{[111]}m$ 有

$$\bar{3}_{[111]}m = C_{2[101]}h + m_{[011]}C_{2[101]}h + m_{[101]}C_{2[101]}h.$$

由此所得到的三个变体之间的关系如图 3(b) 所示。

令马氏体群的二次轴沿其它五个 $\langle 110 \rangle$ 方向, 利用上述方法可以求出三个变体之间的另外两种孪晶关系, 如图 3(c), (d) 所示。

自此已导出了马氏体相中四种可能存在的自适应群, 每一种自适应群均由三个呈三角形分布的变体构成, 这与 Wayman 等人^[10,11]从实验上观察的基本一致。本理论所导

出的变体之间是由 $\{110\}_p$ 面作为孪晶面的, 但他们认为某些变体间的孪晶面不恰好是 $\{110\}_p$, 而是有一定的偏离。这是由于马氏体相变时的点阵畸变所引起的。

四、结 论

本文利用母相群对相变后形成的相的群作陪集分解的方法, 从理论上证明了实验中发现的 NiTi 形状记忆合金中 R 相和马氏体相中的变体构成及变体间的晶体学关系, 得到了下列与实验事实基本一致的结果:

1. R 相中存在四种变体, 变体间以 $\{100\}_p$ 或 $\{110\}_p$ 孪晶面相互联系。四种变体可以构成三种自适应群。

2. 马氏体相中存在三种变体, 变体间的孪晶面为 $\{110\}_p$ 。共有四种自适应群。由三种变体构成的每种自适应群在空间中呈三角形分布。

郭可信教授曾审阅本文, 作者在此深表谢意。

- 1 H. C. Ling and R. Kaplow, *Metall. Trans.*, **11A**(1980), 77.
- 2 C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman, *Phil. Mag.*, **47A**(1983), 9, 31.
- 3 H. C. Ling and R. Kaplow, *Mater. Sci. Engr.*, **48**(1981), 241.
- 4 陈丽君、周勤友、洪卫卿, 金属学报, **19A** (1983), 385.
- 5 J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **25**(1977), 721.
- 6 H. Wondratschek and W. Jeitschko, *Acta Cryst.*, **32A**(1976), 664.
- 7 G. V. Tendeloo and S. Amelinckx, *Acta Cryst.*, **30A**(1974), 431.
- 8 M. Guymont, D. Gratias, R. Portier and M. Fayard, *Phys. Stat. Sol.*, **38A**(1976), 629.
- 9 M. Guymont, *Phys. Rev.*, **18B**(1978), 5385.
- 10 C. M. Wayman, Proc. Intn'l Conf. on Martensitic Transformation, Nara, Japan, (1986), p. 645.
- 11 S. Miyazaki and C. M. Wayman, *ibid.*, p. 665.
- 12 K. Otsuka, Proc. Intn'l Conf. Shape Memory Alloy, Guilin, China, (1986).
- 13 E. Goo and R. Sinclair, *Acta Metall.*, **33**(1985), 1717.
- 14 熊玉峰、冯继文、邹化民、王子孝, 材料科学进展, **1**(1987), 48.

GROUP THEORETICAL DETERMINATION OF TWIN BOUNDARIES IN R-PHASE AND MARTENSITE OF Ni-Ti SHAPE MEMORY ALLOY

YI HU-CHUN ZHU MIN YANG DA-ZHI

(Department of Materials Engineering, Dalian Institute of Technology)

ABSTRACT

Twin boundaries were determined in both R-phase and martensite of NiTi shape memory alloy using group decomposition theory. It was found that there are four variants existing in the R-phase with $\{110\}_p$ and $\{100\}_p$ twin planes between the variants. The four variants may form three types of self-accommodation groups. While in the martensite phase, there may be three variants with $\{110\}_p$ twin planes between the variants. The three variants have four possibilities to form a self-accommodation group. These results are in good agreement with the experiment.