

热弹性马氏体相变连续介质热力学研究^{*,**}

霍永忠[†]

复旦大学力学与工程科学系, 上海 200433

摘 要 介绍形状记忆合金热弹性马氏体相变连续介质热力学研究方法和最新进展, 着重分析了在推广的非线性弹性力学的框架下, 应用变分方法研究热弹性马氏体相变的理论和方法、存在的问题及发展趋势. 首先介绍如何计算马氏体相变 24 种变体的变形梯度, 然后拓展非线性弹性力学, 引入描述相变的多阱非凸弹性势能, 进而讨论了界面能和非局部能对相变微结构和相变过程的影响的相关研究理论方法和进展.

关键词 马氏体相变, 相变微结构, 相变滞后, 多阱非凸势能, 变分方法

1 引 言

材料中的相变通常是在外部条件(温度、应力等)发生变化后, 材料中的原子排列方式发生较大变化的过程. 原子排列方式的不同以及由此导致的微观组织的差异决定了材料的宏观物理、力学性能. 因此, 弄清材料中的相变对材料制备过程十分重要, 例如对于金属材料, 其冶炼、铸造和热处理过程中的一个十分关键的问题就是如何控制金属的液-固与固-固相变以获得性能优异的微观组织. 而在固体材料的使用过程中, 尤其是与力学相关的应用中, 通常较少直接考虑相变的影响, 而较多研究弹性、塑性、黏性及断裂等固体力学现象. 这一方面是由于使用过程中可能发生的相变对力学性能的影响十分复杂, 虽有大量的材料科学的实验观测结果, 但仍难于从中找到定量的规律, 另一方面也是由于缺乏理论研究的方法和手段, 以及计算的能力的限制难以对这一复杂问题进行有效的研究.

这种状况在近 20 多年来发生了较大变化, 数学与力学领域内都发展起一些研究材料相变的新方法, 如自由边界方法^[1]、相场模型^[2]、基于 Eshelby 张量的连续介质热力学方法^[3]等, 结合多尺度模拟手段, 考虑多场耦合效应等, 再利用日益强大的计算机工具, 已能对材料中在力、温度及电磁场等的交互

作用下的多种相变过程进行模拟^[4~6]. 同时, 大量新材料的涌现, 尤其是相变型智能材料日益广泛的应用使得对相变材料的力学与热力学研究近 10 多年来受到极大的关注, 其中以对形状记忆合金中的热弹性马氏体相变的研究在力学领域开始得较早, 也较为深入. 分析其原因, 笔者以为主要有以下几点.

首先与大多数常见的扩散型相变不同, 形状记忆合金中的马氏体相变是一种无扩散型相变^[7], 它的相变过程中原子运动是同步的, 并可直接通过考虑原子移动及位移连续性条件进行计算而得到相变导致的宏观变形. 因此马氏体相变只需用我们十分熟悉的变形梯度这一纯几何量就可以完全表征了.

其次, 马氏体相变是热弹性的, 即在母相与马氏体相的交界面处, 两种不同晶格的原子相互协调, 形成共格或近共格界面, 也就是说位移是连续的. 这样一来, 连续介质力学的基本假设——连续性假设依然满足, 物体的相变过程可以用其内的位移场及其梯度来描述. 不仅如此, 其本构关系应只依赖于当前时刻的变形梯度, 故有希望在推广的非线性弹性理论的框架下进行研究.

此外, 形状记忆合金中的马氏体相变可以在恒定温度下, 完全由加载而产生(应力诱发马氏体), 所以研究该类相变可以在连续介质力学的理论体系下进行, 而不必考虑温度、电、磁、扩散等非力学现象.

收稿日期: 2005-03-15, 修回日期: 2005-06-10

* 国家自然科学基金(10372023)及上海市基础研究重点(04JC14034)资助项目

** 《力学进展》常务编委郑泉水推荐

[†] E-mail: yzhuo@fudan.edu.cn

当然,对马氏体相变全面的认识是需要综合考虑温度与应力的耦合影响. 尽管如此,相对于铁电、铁磁材料以及众多扩散型相变的材料,形状记忆合金的确是最适合力学研究的. 同时,由于相变有着许多共性,如出现失稳、微结构、滞后等,许多在研究马氏体相变过程中发展起来的理论和方法也可用于研究其它类型材料的相变问题.

根据研究目的不同可以将形状记忆合金热弹性马氏体相变模型大致分为两类:一类是以工程应用为目的,力图获得简便、适用、又能较好的定量描述形状记忆合金特有的复杂应力-应变-温度本构关系的理论模型和计算方法. 另一类是以弄清相变机理为主要目的,希望从基本理论假设出发,探索产生复杂相变现象,如滞后、相变微结构、稳定性变化等的原因. 当然科学中的“是什么”与“为什么”是不能截然分开的,因此上述分类也只能是大致的.

由于形状记忆合金马氏体相变的复杂性,这两类理论都还没有完成,也没有绝对公认普遍适用的模型. 对以工程应用为主要目的的形状记忆合金本构模型的研究国内外都有不少综述和讨论,如见文 [4, 8 ~ 13], 这里由于篇幅所限就不作详细介绍了.

本文将主要介绍近年来在连续介质力学与热力学的理论框架下对形状记忆合金热弹性马氏体相变机理的有关研究方法和进展及存在的主要问题. 首先我们将介绍如何计算马氏体相变的变形梯度,然后通过引入多阱自由能函数即可将其纳入推广的连续介质力学非线性弹性理论. 在此框架下,为描述滞后、相变微结构等复杂现象,还需引入界面能、非局部能等物理量,取得了不少重要的结果,发展了许多数学方法,也使我们相变机理有了较深入的认识.

2 马氏体相变过程中的形变

合金的形状记忆效应最早可追溯到 1932 年 Oelander 的报告 [14], 自 1963 年美国海军实验室发现 NiTi 合金优异的形状记忆性能后 [15], 引起了材料学界的广泛重视,开发了大量的新型形状记忆合金,同时在陶瓷和聚合物中也发现了类似效应 [7].

当形状记忆合金在低温下大变形后,会出现类似于塑性的残余变形,温度升高后该低温残余变形可完全恢复,就好像合金记住了其高温下的形状,这就是形状记忆效应. 而当形状记忆合金在高温下大变形后,则无残余变形,完全回复应变可高达 8%,称为超弹性. 形状记忆材料以其独特的力学行为,已在许多的领域获得应用. 作为一类重要的功能、智能材料, NiTi 与 Cu 基形状记忆合金显示出极为复杂的应力-应变-温度关系: 滞后回线及复杂的回线内

行为,不同温度下不同的滞后回线等等. 研究表明,其独特的力学行为来源于合金内发生的热弹性马氏体相变. 因此,要想弄清形状记忆合金极为复杂的应力-应变-温度关系,必须要研究马氏体相变的规律及其对力学行为的影响.

在无扩散马氏体相变过程中,一方面是原子同步的发生移动,另一方面是材料发生宏观变形. 研究表明,马氏体相变前后的体积基本相同,因此,应是剪切变形. 同时,根据相变前后晶体结构的对应关系,以及在母相与马氏体相交界面(称为惯习面)上的位移连续性条件可以计算出马氏体相变过程中的变形梯度. 由于晶体对称性,还发现可以有 24 种等价的变形梯度,称为 24 种马氏体变体. 它们表征了向不同方向的剪切变形,将其组合后可使宏观变形相互抵消,称为自协调变形. 下面首先介绍如何计算马氏体的变形梯度,然后讨论自协调特性,以及与形状记忆效应的关系.

2.1 马氏体的变形梯度

以相变前的母相(亦称为奥氏体相)为参考系,变形梯度为单位张量 I , 相变后的马氏体相的变形梯度为 F_M . 近似认为母相与马氏体相的区域内为均匀变形,在母相与马氏体相的交界面(惯习面)上,由位移连续性条件知

$$F_M = I + d \otimes p \quad (1)$$

其中, d 为一向量, p 为单位向量,是惯习面的法向.

对母相与马氏体相晶体结构的研究表明,母相通常具有立方对称性,而马氏体相的晶体对称性明显较差. 如 TiNi 形状记忆合金,其母相为 Ti 原子在 8 个角, Ni 原子在体心的立方结构(称为 B2 结构),而马氏体相是单斜晶. Cu 基形状记忆合金的母相也是立方结构(B2 或类似的 DO₃ 结构),而马氏体相具有特殊的四方(称为 3R, 9R, 18R 等结构)或斜方(称为 2H)结构. 由于实验中无法跟踪原子在相变过程的移动,只能根据相变前后原子的排列进行推测. 目前公认,较为成功的是分别在 1953 年和 1954 年独立提出的,彼此等价的 Wechsler-Liberman-Read^[16] 和 Bowles-Mackenzie^[17] 计算理论. 其基本假设是马氏体相的变形梯度 F_M 应由 3 步变换组成

$$F_M = RPB \quad (2)$$

其中 R 是旋转张量, P 是晶格不变剪切张量, B 是对称正定张量(称为 Bain 变换). 以 CuZnAl 形状记忆合金 DO₃ → 18R 马氏体相变为例,比较相变前

后的晶体结构特征, 应设 \mathbf{B} 的特征向量为

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_3), \quad \mathbf{e}_2 = \mathbf{E}_2, \quad \mathbf{e}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_3) \quad (3)$$

$\mathbf{E}_{1,2,3}$ 是立方晶体 DO_3 的 3 个晶轴. 在坐标系 $\mathbf{e}_{1,2,3}$ 中, 晶格不变剪切张量 \mathbf{P} 和对称正定张量 \mathbf{B} 对应的矩阵分别为

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix} \quad (4)$$

其中, $\eta_{1,2,3}$ 可由相变前后的晶格常数计算而得, 设相变前立方晶体 DO_3 的晶格常数为 a_0 , 相变后马氏体四方相的晶格常数为 a, b, c , 则有

$$\eta_1 = \frac{\sqrt{2}a}{a_0}, \quad \eta_2 = \frac{b}{a_0}, \quad \eta_3 = \frac{\sqrt{2}c}{a_0} \quad (5)$$

由于马氏体相变前后的体积基本相同, 有 $\det(\mathbf{F}_M) = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \approx 1$. 通常有 $\eta_{1,3} > 1, \eta_2 < 1$. 将式 (4) 带入式 (2), 由式 (1) 有矩阵方程

$$[\mathbf{R}_{ij}] \begin{bmatrix} 1 & 0 & g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix} = [\delta_{ij}] + [d_i p_j] \quad (6)$$

共得 9 个代数方程, 需求解的 9 个未知量是剪切量 g , 正交矩阵 $[\mathbf{R}_{ij}]$ (3 个独立变量), 单位法向量 $[p_i]$ (2 个独立变量), 剪切向量 $[d_i]$ (3 个独立变量). 上述非线性方程组的解析解可以求得, 共有 4 个不同解.

表 1 马氏体的 24 种变体

	A		B		C		D	
	d	p	d	p	d	p	d	p
I	$[d, -f, -e]$	$[-a, -c, -b]$	$[e, f, -d]$	$[b, c, a]$	$[-e, f, d]$	$[-b, c, -a]$	$[-d, -f, e]$	$[a, -c, b]$
II	$[-d, -f, -e]$	$[a, -c, -b]$	$[-e, f, -d]$	$[-b, c, a]$	$[e, f, d]$	$[b, c, -a]$	$[d, -f, e]$	$[-a, -c, b]$
III	$[f, -d, e]$	$[c, a, b]$	$[-f, -e, d]$	$[-c, -b, -a]$	$[-f, e, -d]$	$[-c, b, a]$	$[f, d, -e]$	$[c, -a, -b]$
IV	$[f, d, e]$	$[c, -a, b]$	$[-f, e, d]$	$[-c, b, -a]$	$[-f, -e, -d]$	$[-c, -b, a]$	$[f, -d, -e]$	$[c, a, -b]$
V	$[-d, e, f]$	$[a, b, c]$	$[-e, d, -f]$	$[-b, -a, -c]$	$[e, -d, -f]$	$[b, a, -c]$	$[d, -e, f]$	$[-a, -b, c]$
VI	$[d, e, f]$	$[-a, b, c]$	$[e, d, -f]$	$[b, -a, -c]$	$[-e, -d, -f]$	$[-b, a, -c]$	$[-d, -e, f]$	$[a, -b, c]$

大量的实验已经证实了上述结果^[7], 因此, 我们可以将形状记忆合金热弹性马氏体相变用上述变形梯度进行描述, 而不必再考虑原子尺度的变化.

在 Wechsler-Liberman-Read^[16] 和 Bowles-Mackenzie^[17] 的计算理论中仅给出了计算四方 (称为 3R, 9R, 18R 等结构) 和斜方 (称为 2H) 结构的马氏体相变形梯度的基本方程和步骤, 式 (7) 给出的四方结构的马氏体相变形梯度解析解是笔者推出的, 斜方结构时由于晶格不变剪切张量 \mathbf{P} 不是如式 (4) 那么简单, 一般无法得到解析结果. 相关理

论和讨论还可参看 Waymann 的专著中译本^[18].

将上述在坐标系 $\mathbf{e}_{1,2,3}$ 中的向量转化到坐标系 $\mathbf{E}_{1,2,3}$ 中, 一个典型马氏体的变形梯度为

$$[\mathbf{F}_{ij}^M]_1 = [\delta_{ij}] + [d_i^1 p_j^1] = [\delta_{ij}] + \begin{bmatrix} d \\ e \\ f \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -a & b & c \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} d \\ e \\ f \end{bmatrix} = \sqrt{\frac{\eta_1 \eta_3 - \eta_2}{2(\eta_1 \eta_3 + \eta_2)}} \begin{bmatrix} \eta_1 \eta_3 \sqrt{2(1 - \eta_2^2)} \\ \eta_2 \left(\sqrt{\eta_1^2 - 1} + \eta_1 \sqrt{\eta_3^2 - 1} \right) \\ \eta_2 \left(\sqrt{\eta_1^2 - 1} - \eta_1 \sqrt{\eta_3^2 - 1} \right) \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \sqrt{\frac{1}{2(\eta_1^2 \eta_3^2 - \eta_2^2)}} \begin{bmatrix} -\sqrt{2(1 - \eta_2^2)} \\ \sqrt{\eta_1^2 - 1} + \eta_1 \sqrt{\eta_3^2 - 1} \\ \sqrt{\eta_1^2 - 1} - \eta_1 \sqrt{\eta_3^2 - 1} \end{bmatrix} \quad (7)$$

2.2 马氏体的 24 个自协调变体

由于母相是立方晶体, 在其 24 个对称映射 $[\mathbf{R}_{ij}]$ 作用下, 从式 (7) 可获得 24 种不同的马氏体变形梯度,

$$[\mathbf{F}_{ij}^M]_\alpha = [\mathbf{R}_{ik}]_\alpha^T [\mathbf{F}_{kl}^M]_1 [\mathbf{R}_{lj}]_\alpha = [\delta_{ij}] + [d_i^\alpha p_j^\alpha]$$

$$\alpha = 1, 2, 3, \dots, 24 \quad (8)$$

其中, $[d_i^\alpha] = [\mathbf{R}_{ik}]_\alpha [d_k^1]$, $[p_i^\alpha] = [\mathbf{R}_{ik}]_\alpha [p_i^1]$.

表 1 列出了所有 24 种马氏体变体, 通常称为惯习面变体, 分为 6 种自协调组, 每一组中的 4 种变体相互为孪晶, 使总体变形量很小.

论和讨论还可参看 Waymann 的专著中译本^[18].

对于 NiTi 形状记忆合金, 其母相和马氏体晶体结构都更加复杂, 而且两相间还可能出现中间相 (称为 R-相), 直到近几年才在结合实验观察的基础上, 运用上述理论方法, 获得了马氏体相和 R-相的变形梯度, 可参见文 [19] 及所列文献.

上述马氏体相变晶格理论仅建立在晶体学和几何学的基础上, 如进一步考虑能量的影响, 在非弹性理论基础上的几何非线性理论中也可获得马氏体各类变体的变形梯度^[20]. 关于该理论与马氏体相

变晶格理论和几何线性理论的关系见文 [21], 文 [22] 中讨论了各种不同合金中马氏体相变的情况. 这些研究已成为现代晶体相变连续介质理论的重要组成部分, 有关该理论可参看专著 [23] 及所列文献.

2.3 马氏体相变微结构与形状记忆效应

总结上述结果, 我们可以有马氏体相变的变形几何描述如下:

设单晶物体 B 的形变为 $x(\mathbf{X})$ 或等价的位移 $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}$, 在温度 T 较高时, 形状记忆合金处于母相, 无应力状态为参考构形, 即 $\nabla \mathbf{x} = \mathbf{F}_A = \mathbf{I}$. 当温度 T 很低时, 形状记忆合金处于马氏体相, 可以出现 24 种不同的无应力状态, 其变形梯度可由式 (8) 获得 $\nabla \mathbf{x} = \mathbf{F}_M^\alpha = \mathbf{I} + \mathbf{d}^\alpha \otimes \mathbf{p}^\alpha$, $\alpha = 1, 2, \dots, 24$.

一般来讲, 物体会分解为许多微小区域, 不同区域内有不同的变形梯度, 这就是相变微结构. 因此, 尽管每一种马氏体变体相对于母相有较大的剪切变形, 但当多种马氏体变体同时出现时, 通常会形成孪晶结构, 平均宏观变形非常小. 在外力作用下, 有利取相的变体会长大, 不利取相的变体减少, 从而产生较大的宏观变形, 且在外力去掉后不会恢复, 这就是马氏体再取向产生的拟塑性. 如果升温到母相, 形状又会恢复, 称为形状记忆效应. 因此, 形状记忆合金内的马氏体相变是可逆的, 这与其它类型如钢中的不可逆马氏体相变有很大差异. 根据晶体结构特征及相应的能量势垒, Bhattacharya 等 [24] 讨论了形状记忆合金中可逆的热弹性马氏体相变与钢中的不可逆马氏体相变的关系和差异.

上述马氏体相变晶格理论给出了形状记忆合金中可逆的热弹性马氏体相变的变形梯度的计算方法, 在一些情况下还可得到解析表达式. 获得的变形梯度是马氏体在无应力时的应变, 在有应力时的应变及晶格对应关系更加复杂. 孙庆平等对此问题进行了实验和理论的分析, 得到了 CuAlNi 单晶形状记忆合金在单轴加载下应力诱发马氏体的变形梯度及其与母相的晶格对应关系 [25], 讨论了应力作用下有利取相马氏体变体的选取规则 [26]. 关于应力诱发马氏体的应变与上述无应力马氏体的应变的关系和差异还可见文 [27] 中的实验和热力学分析. 这些研究揭示了马氏体相变晶格理论计算出的无应力马氏体变形梯度不能直接用于应力诱发马氏体, 而必须根据加载情况和晶格特征对其进行计算.

对多晶材料, 情况更加复杂, 一般来讲每一晶粒内可以有 24 种不同的马氏体, 晶界的约束和晶粒之间的相互作用使不同晶粒中的马氏体又有一定的关系, 总的变形应是各晶粒变形的平均. 只有当合金的晶粒十分细小时, 如纳米级晶粒, 实验观测表明, 在拉、扭等应力下可出现跨晶粒的宏观马氏体带 [28,29],

相关理论分析表明 [30], 由于是多晶材料, 晶格对应关系并不重要, 影响马氏体应变的因素主要是外加载荷与物体几何形状.

对于通常较粗大的微米级晶粒的材料, 则必须考虑晶粒内的不同马氏体变体与晶界的约束及其在载荷作用下的变化, 对工程材料还需要考虑加工形成的织构对再取向影响 [31]. 由于实际物体内有巨量的晶粒, 而每一晶粒内又可有复杂的马氏体微结构, 直接进行模拟计算是难于实现的, 必须要进行某种形式的近似. 笔者等曾对另一类相变型多晶智能材料, 铁电陶瓷提出了一种近似平均方法 [32]. 我们将每一晶粒内的各变体 (称为电畴) 的体积分数作为内变量, 这些内变量在晶粒内各点的值可随外载荷的变化而改变. 借助有限元等数值模拟手段可以直接获得晶界形状、晶粒大小等微观参数对物体整体行为和局部区域性质如应力集中、裂纹扩展等的影响规律. 类似方法在形状记忆合金研究中还不多见, 其原因在于对铁电陶瓷, 应力集中与裂纹扩展是影响材料性能的重要原因, 而对形状记忆合金, 目前尚不十分关心局部区域性质. 但是局部区域应力集中对于马氏体相变也可有较大影响, 如产生滑移、位错等使该局部区域马氏体不再可逆, 从而出现真实的塑性变形, 降低可恢复应变, 影响其力学行为. 相信随着该合金的应用和理论研究的深入, 这方面的研究也会受到重视.

目前的研究主要集中在希望通过考虑微观马氏体相变特征, 以获得多晶形状记忆合金在不同载荷条件下的宏观应力 - 应变关系. 这方面早期的模型主要研究单轴载荷下的情况, 可参见相关综述 [4, 8 ~ 12]. 近年来则更加关注在复杂载荷下的相变和力学行为, 典型的方法有用类似塑性变形的屈服面描述应力作用下马氏体变体间再取向 [33]. 用细观力学的方法处理马氏体的成核和长大过程, 结合塑性力学方法描述相变也能获得较好的结果 [34]. 将应力诱发马氏体与无应力下热弹性马氏体分别考虑能更有效的描述力 - 热耦合下的相变特性 [35]. 引入内变量如各相体积分数等, 结合热力学与细观力学方法描述多轴加载马氏体相变是另一类较常用的方法 [36~39]. 近年来大量不同模型的提出既反映了形状记忆合金日益广泛应用的要求, 也说明在非单轴载荷下多晶形状记忆合金相变和力学行为的复杂性. 因此, 以研究相变机理为目的的理论和实验工作目前较多以单晶作为主要对象, 本文也将主要介绍这方面的工作.

3 马氏体相变过程中的非线性弹性势能

3.1 多阱非凸弹性储能

根据非线性弹性理论, 物体的弹性储能在给定的温度下应为变形梯度 \mathbf{F} 的函数, 即有 $W(\mathbf{F}, T)$. 根

据客观性原理可知弹性储能只是右 Cauchy-Green 张量 $C = F^T F$ 的函数, 下面将在不引起误解的情况下不加区别.

当温度较高时, 形状记忆合金处于母相, $F_A = I$ 是弹性储能函数 $W(F, T)$ 的唯一最小点. 当温度很低时, 形状记忆合金处于马氏体相, 弹性储能函数 $W(F, T)$ 有 24 个最小点为式 (8) 中获得的 $F_M^\alpha = I + d^\alpha \otimes p^\alpha$, $\alpha = 1, 2, \dots, 24$, 因此是一个多阱非凸势能函数. 而在中间温度, 母相和马氏体相均可作为极小点, 其中马氏体相的 24 个极小点有相同的能量

$$W(F_M^\alpha, T) = W_M(T), \quad W(F_A, T) = W_A(T) \quad (9)$$

两相能量差 $f(T) = W_A(T) - W_M(T)$ 是温度的单调递减函数, 设在 $T = T_0$ 时 $f(T_0) = 0$, 则有

$$\begin{cases} T > T_0, & f(T) < 0, & \text{母相能量低为稳定相} \\ T < T_0, & f(T) > 0, & \text{马氏体能量低为稳定相} \end{cases} \quad (10)$$

对一形状记忆合金物体 B 在给定边界条件下, 总能量应为

$$E_b = \int_B W(\nabla u, T) dV \quad (11)$$

其中位移梯度 $\nabla u = F - I$.

非凸的自由能函数是热力学与统计力学研究相变的基本假设和出发点, 可追溯到 van der Waals 提出的关于气 - 液相变的方程^[40], Landau 的自由能函数^[41] 是另一个经典的例子. 正如 Landau 理论所揭示的, 任一相变应可以用某序参量的变化加以刻画, 而自由能函数应是该序参量的非凸函数, 并可通过多项式展开获得近似解析表达式. 根据相变的特点, 序参量可以是宏观物理量, 也可以是微观的, 既可以是标量, 也可以是向量、张量. 如气 - 液相变, 由于相变前后体积的巨大变化, 故可取单位摩尔的体积为序参量; 合金的扩散型相变常取浓度为序参量; 对铁电材料的顺电 - 铁电相变, 则可取偶电极为序参量; 对于马氏体相变, 序参量就是变形梯度了, 而对应的自由能就是弹性储能. 对其可能的解析表达式已有不少研究, 一维 Landau 形式的自由能^[42] 及其在三维的推广^[43] 是最典型的近似解析表达式. 要想获得更精确的解析表达式就必须针对不同材料的形状记忆合金分别进行考虑, 如对 InTi 及相近类型合金^[44,45], CuAlNi 合金^[46] 等.

3.2 弹性势能的变分极小化

由变分原理可知, 在给定边界条件下物体的真实位移应使总势能取最小, 而弹性储能函数为凸函数是经典弹性理论中保证解的唯一性的重要条件. 因此不难想见对于非凸的弹性储能函数, 总势能的变分极小

化问题不再有唯一解, 而这也是与相变过程所发生的真实情况相吻合的. 具体来讲, 在母相状态下, 由于只有一个极小点, 因此解是唯一的. 而在马氏体状态下, 却可以出现许多不同位移场对应了马氏体的不同分布情况.

这方面较早的结果应是 Ericksen 的工作^[47], 他研究了在一维情况下上述二阱非凸势能函数的极小化问题, 发现其极小值均对应了由两相混合组成的物体, 其能量对应于凸化的势能函数. 而 Ball 与 James^[20] 研究了三维极小化问题, 发现极小值对应了由两相混合组成的, 收敛到 Young 测度的极小化序列. 一般来讲, 对应一种 Young 测度, 可以有无穷多种以其为极限的极小化序列. 而实验观察到的相变微结构的确可以用某些极小化序列加以描述, 这在一定程度证实了上述理论的正确性. 而且, 由于该模型是基于连续介质力学的非线性弹性理论, 因此受到了不少力学和数学工作者的重视, 在此基础上也发展了许多新的理论和方法^[23,48~54]. 其中与马氏体相变机理直接相关的是如何解释实验观察到的相变微结构并非 Young 测度, 而只是未完全收敛的极小化序列, 并且只有某些特殊的极小化序列被发现了. 要回答这些问题, 就必须进一步发展理论模型, 最重要的一步就是要引入界面能的概念.

4 相变滞后与微结构

形状记忆合金马氏体相变最重要的两个特征就是宏观上出现的应力 - 应变 - 温度滞后和微观上出现的相变微结构, 而这也是许多相变过程的共同特征. 滞后的出现意味着相变过程是热力学不可逆过程, 也就说有能量耗散和熵增, 其原因则是与微结构的出现所导致的界面能影响密切相关.

4.1 界面能与应变梯度

当物体内出现多相混合时, 在两相相交的界面处由于两相原子排列的不同, 必然出现原子位置畸变, 从而产生界面能. 通常有两种方法引入界面能, 一是经典的 Laplace-Maxwell 方法^[55], 将界面看作一个无体积的奇异面, 界面能与面积成正比. 另一种是 van der Waals^[56]-Cahn-Hilliard^[57] 方法, 将界面看作序参量 (如变形梯度) 变化很大的狭小区域, 界面能与序参量的梯度有关. 一般来讲, Laplace-Maxwell 方法数学处理较容易, 但获得有关界面的信息较少, 且常需预先对界面的性质 (如形状、位置等) 作出假设. van der Waals-Cahn-Hilliard 方法则相反, 不需对界面的性质作预先假设, 但其求解涉及多阱非凸势能函数与应变梯度界面能函数的变分极小化问题, 数学处理难度很大, 多维问题尚无法求解. 两种方法既有区

别也有联系, 下面将主要结合一维模型进行介绍.

首先根据 van-der-Waals-Cahn-Hilliard 方法, 可将界面能作为应变梯度的函数, 则有物体总能量为

$$E = \int_B W(\mathbf{F}, T) dV + \int_B k(\nabla \mathbf{F}, T) dV \quad (12)$$

遗憾的是在三维时, 对于上述复杂的泛函, 除了在十分特殊的情况 (自由边界) 外, 在数学上还无法求解其极小化问题. 当简化为一维时, 数学处理变得可行, 因此也有较多的结果. 但是, 对于马氏体相变问题, 一维近似在数学上也有许多先天不足 [58].

4.2 一维近似模型

考虑一细长杆 $[0, L]$, 单轴拉伸时设轴向位移 $u(x)$, 不考虑横截面的影响, 总能量为

$$E(u) = \int_0^L \left[W(u'(x), T) + \frac{\varepsilon^2}{2} u''(x)^2 \right] dx \quad (13)$$

其中界面能已设为正比于应变梯度的平方. 研究表明 [59], 上述简化后的能量泛函的极小化问题可以求解, 对应的位移函数在 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时近似为逐段线性函数, 但是只能有两段, 也就是说, 只能有很简单的相变结构: 仅有两个单相区域, 一个界面. 这对上述方法无疑是一瓢冷水, 它说明了一维近似的不合理性, 但高维问题又无法求解.

要解释许多实验观察中发现的多层相变微结构, Mueller 等 [60] 采用了 Laplace-Maxwell 方法结合统计力学理论. 首先结合应力诱发马氏体单轴拉伸实验观察, 假设马氏体区域均为平行条状, 马氏体与母相的界面为平行平面, 因此可近似假设马氏体与母相区域内的应变均为均匀应变 u_x^- 与 u_x^+ , 且界面能与界面数成正比, 总能量为

$$E = L^+ W(u_x^+, T) + L^- W(u_x^-, T) + AN \quad (14)$$

其中 L^\pm 分别是母相和马氏体所占有的长度, 正常数 A 是一个界面的界面能. 式 (14) 与式 (13) 本质上是等价的, 因此如果在两相共存时对界面数 N 求极小, 则应为 1, 与文 [59] 的结果是一致的. 运用统计力学的思想, 在文 [60] 中, Mueller 提出了如下关于界面数的假设

$$\frac{N}{L} = a_0 \frac{L^+}{L} \cdot \frac{L^-}{L} \quad (15)$$

其中 a_0 为正常数, 因此界面数是由两相的分布决定的. 在此基础上, Mueller 等人 (也包括笔者) 运用热力学方法获得了一系列结果 [61~64], 发现滞后的宽度是由界面能确定的, 揭示了滞后环本质上是系统从一种稳定状态向另一种过渡的中间区域, 计算了能量耗散和熵增, 理论结果也获得了实验的支持.

很显然, 上述理论的核心是式 (15) 关于界面数的假设, 而它未能建立在很牢固的理论基础上, 尤其是未建立在前述连续介质力学与热力学的基础上. 另外, 通过这一假设, 微结构的复杂性及其所有的信息均已不再出现, 这些都是这一简化理论的先天缺陷.

4.3 非局部能与微结构

如何在连续介质力学与热力学的框架下获得多界面微结构的问题一直困扰着理论研究者, 直到文 [59] 的负面结果发表近 10 年后, Mueller [65] 证明了如在上述模型中介绍的添加非局部能则总能量为

$$E(u) = \int_0^L [W(u'(x), T) + \frac{\varepsilon^2}{2} u''(x)^2 + \frac{\gamma^2}{2} u(x)^2] dx \quad (16)$$

在两端位移为零时, 极小化问题对应的解确可有许多界面, 界面数与各能量项的系数有关. 该非局部能可以解释为多层相变微结构区域受周边母相区域的影响, 马氏体相变会产生形状畸变, 使能量升高.

其后对于上述及相类似的模型开展了较多的工作 [66~69], 下面将就其中主要的结果作简单的介绍. 在两端位移控制下, 可取总能量为

$$E(u) = \int_0^L [W(u'(x), T) + \frac{\varepsilon^2}{2} u''(x)^2 + \frac{\gamma^2}{2} (u(x) - u_H(x))^2] dx \quad (17)$$

其中 $u_H(x) = dx$ 是细长杆在均匀变形时的位移, $d = (u(L) - u(0))/L$ 是工程应变. ε, γ 是两个小参数. 式 (17) 的变分问题对应的 Euler-Lagrange 方程为

$$W''(u'(x)) u''(x) - \varepsilon^2 u''''(x) - \gamma^2 (u(x) - u_H(x)) = 0 \quad (18)$$

给定边条件

$$u(0) = 0, \quad u(L) = dL, \quad u''(0) = u''(L) = 0 \quad (19)$$

设多阱非凸势能为双势阱函数, 左右势阱分别表征不同的两相, 即

$$W(u', T) = W_0(T) + \begin{cases} \frac{1}{2} E(u' - \Delta)^2, & u' > 0 \\ \frac{1}{2} E(u' + \Delta)^2, & u' < 0 \end{cases} \quad (20)$$

均匀变形 $u = u_H(x)$ 总是式 (15), 式 (16) 的解. 但当 $d \in (-\Delta, \Delta)$ 这并不是我们感兴趣的解, 也不是使总能量最小的解, 因为它使界面能和非均匀能为 0, 但势能却可很大. 我们希望寻找的是具有相变微结构的解, 也就是这样的位移函数 $u(x)$, 其应变 $u'(x)$ 在区间 $[0, L]$ 上既有大于 0 处, 也有小于 0 的地方.

在过渡点(即相界面)必有应变 $u'(x)$ 为 0, 而此时的 Euler-Lagrange 方程不是式 (18), 因为势能函数无法求导. 所以, 必须分段求解.

设有 N 个相界面 $x_i \in (0, L), i = 1, 2, \dots, N$, $u'(x_i) = 0$ 且 $u'(x)$ 在区间 (x_i, x_{i+1}) 中不为 0, 相邻区间不同号, 且在 $x = x_i$ 处有连续性条件

$$[[u]] = [[u']] = [[u'']] = [[W'(u') - \varepsilon^2 u''']] = 0$$

其中 $[[\]]$ 是指在点 x_i 处左右两端数值的差. 不难得出区间 $(x_i, x_{i+1}), i = 0, 1, 2, N+1$ 中的解 $u_i(x)$ 为

$$u_i(x) = u_H(x) + \frac{2E\Delta}{\sqrt{E^2 - 4\varepsilon^2\gamma^2}} \cdot \left\{ \frac{A_i \text{Sh}(\lambda_1 x/L) + B_i \text{Sh}(\lambda_1(1-x/L))}{\lambda_1 \text{Sh} \lambda_1} - \frac{C_i \text{Sh}(\lambda_2 x/L) + D_i \text{Sh}(\lambda_2(1-x/L))}{\lambda_2 \text{Sh} \lambda_2} \right\} \quad (21)$$

其中 $\lambda_{1,2} = \sqrt{(E \pm \sqrt{E^2 - 4\varepsilon^2\gamma^2})/2}/\varepsilon$ 是方程 (18) 的特征值. 系数 A_i, B_i, C_i, D_i 根据边条件 (19) 和 x_i 处的连续性条件确定为

$$\begin{aligned} A_N = B_0 = C_N = D_0 = 0, \quad x_0 = 0, \quad x_{N+1} = L \\ A_i = s \sum_{j=i+1}^N (-1)^{j+1} \text{Sh}(\lambda_1(1-x_j/L)) \\ B_i = s \sum_{j=1}^i (-1)^{j+1} \text{Sh}(\lambda_1 x_j/L) \\ C_i = s \sum_{j=i+1}^N (-1)^{j+1} \text{Sh}(\lambda_2(1-x_j/L)) \\ D_i = s \sum_{j=1}^i (-1)^{j+1} \text{Sh}(\lambda_2 x_j/L) \end{aligned} \quad (22)$$

其中 $s = 1$ 或 -1 . 不同的 s 使两相的区间互换. 相界面的位置 x_i 需根据 $u'(x_i) = 0$ 进行确定.

$$u'_i(x_{i+1}) = d + \frac{2E\Delta}{\sqrt{E^2 - 4\varepsilon^2\gamma^2}} \cdot \left\{ \frac{A_i \text{Ch}(\lambda_1 x_{i+1}/L) - B_i \text{Ch}(\lambda_1(1-x_{i+1}/L))}{L \text{Sh} \lambda_1} - \frac{C_i \text{Ch}(\lambda_2 x_{i+1}/L) - D_i \text{Ch}(\lambda_2(1-x_{i+1}/L))}{L \text{Sh} \lambda_2} \right\} = 0 \quad (23)$$

其中 $i=0,1,2, \dots, N-1$. 这是 N 阶非线性方程组, 可以通过数值求解研究相应的能量变化及失稳现象等 [68,69]. 但当相界面数 N 较大时, 数值求解也很困

难, 无法研究整个相变过程中界面的情况及微结构的形貌.

4.4 相界面数与形核能

上述方法理论上讲给出了解的全部信息, 但却造成求解的困难. 如仅希望知道相变过程中界面数这一重要信息, 可作进一步近似. 霍永忠等 [70] 根据解的特性: 当 $\varepsilon, \gamma \rightarrow 0$ 时极小化解 $u(x)$ 应趋向于逐段线性函数且界面 x_i 呈周期分布, 此时可令能量泛函 (17) 趋向于如下能量函数

$$E = L^+ W(u_x^+) + L^- W(u_x^-) + \tau_1 N + \frac{\tau_2}{2} L \left(\frac{L^+}{N} \cdot \frac{L^-}{L} \right)^2 \quad (24)$$

其中 L^\pm 分别是 $u'(x) = u_x^+ > 0$ 和 $u'(x) = u_x^- < 0$ 的区间长度总和.

通过这种近似, 我们从 van-der-Waals-Cahn-Hilliard 方法又回到了数学处理较容易的 Laplace-Maxwell 方法. 此时上述能量函数的极小化问题很容易求解, 结果表明相界面数与两相的比例有关

$$\frac{N}{L} = \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right)^{1/3} \left(\frac{L^+}{L} \cdot \frac{L^-}{L} \right)^{2/3} \quad (25)$$

比较式 (25) 与式 (15) 可以发现, 两者十分相似, 都与两相的分布多少有关, 但又有区别, 表现在指数上, 式 (15) 中为 1, 而式 (25) 为 2/3. 这一区别对于相变初始时刻的影响很大, 因为此时式 (25) 函数的导数为无穷, 从而相变需要形核能, 通过应力跳跃产生. 而式 (15) 式函数的导数是有限的, 相变可以连续进行, 无形核能, 也就没有应力跳跃, 文 [70] 中对此有较详细的讨论.

非局部能与界面能的综合作用是获得多界面, 即多层相变微结构和形核应力跳跃的关键. 界面能的物理意义十分清楚, 而非局部能应是源于马氏体相变时周边基体对其的影响. 文 [71, 72] 中较为详细的研究了基体对多晶形状记忆合金马氏体相变的可能影响, 同样发现了形核应力跳跃现象 [72], 这一现象还可通过考虑离散化模型中的非局部能而获得 [73]. 但是上述这些模型都是对实际情况较大的理想化, 其区别在于理想的方法不同, 如何从更真实的模型出发以获得更准确的信息, 从而弄清多层相变微结构和形核应力跳跃的机理和规律是值得进一步深入研究的.

5 结论与展望

近 10 多年来, 连续介质力学非线性理论得到了很多的关注, 形状记忆合金马氏体相变的研究是一个重要的方面. 研究多阱非凸能量泛函也使相关数学理论得到了发展和完善, 但考虑应变梯度界面能的三维

问题还是目前尚未解决的变分问题,需要数学和力学工作者的共同努力.在一维近似理论方面,虽有较多的结果,但也存在不少的问题,如非局部能的物理意义还有待于更深入的研究.而如何从三维问题通过合理的近似获得更准确的一维模型也是需要研究的, Dai^[58]对细圆柱形多晶形状记忆合金的工作就是这方面的一个尝试.

在确定了能量形式的基础上开展相变微结构的动力学演化及其与相变滞后关系的研究也是目前较为活跃的领域.由于多阱势能函数的非凸性,形状记忆合金中的动量平衡方程不再能化为通常弹性材料的波动方程.在势能函数为凸的区域仍为双曲型,但在非凸区域变为椭圆型,因此是病态的非稳定方程.从数学的角度看,要想求解需要正则化.结合物理背景已提出了不少方法,如方程中添加高阶导数项如黏性项及界面能等^[74,75],还可耦合其它热力学耗散过程^[76~78].Roubicek^[79]对相关模型进行了较详细的介绍,并列出了有关文献.由于动力学问题与相变微结构的演化和相变滞后都密切相关,对其进行系统和深入的研究十分重要.笔者也正在进行这方面的实验和理论分析,希望结合对单晶形状记忆合金在力-热耦合下的微结构演化和相变滞后的实验观测和分析,在非线性弹性的理论框架下获得较为准确的动力学模型,以弄清微观与宏观现象的本质和相互关系.

参 考 文 献

- Colli P, Verdi C, Visintin A, et al. Free Boundary Problems: Theory and Application. Boston: Birkhauser Verlag, 2004
- Charach C, Chen C K, Fife P C. Developments in phase-field modeling of thermoelastic and two-component materials. *J Statistical Physics*, 1999, 95 (5-6): 1141~1164
- Buratti G, Huo Y, Müller I. Eshelby tensor as a tensor of free enthalpy. *Journal of Elasticity*, 2003, 72(1/3): 31~42
- Mueller I, Seelecke S. Thermodynamic aspects of shape memory alloys. *Math Comput Model*, 2001, 34: 1307~1355
- Davi F. On the domain switching in deformable ferroelectrics, seen as continua with microstructure. *J App Math Phys*, (ZAMP), 2001, 52: 966~989
- DeSimone A, James R D. A constrained theory of magnetoelasticity. *J Mech Phys Solids*, 2002, 50: 283~2002
- Otsuka K, Wayman C M. Shape Memory Alloys. Cambridge: Cambridge University Press, 1998
- 高山, 沈亚鹏, 许德刚. 形状记忆合金及其工程应用中的力学分析. *力学进展*, 1997, 27(3): 301~312
- 王健, 沈亚鹏, 王社良. 形状记忆合金本构关系. *上海力学*, 1998, 19(3): 185~195
- 邓宗才, 霍达, 杜修力. 形状记忆合金本构关系模型的研究进展. *北京工业大学学报*, 2002, 28(4): 452~458
- 李俊良, 杜彦良, 孙忠臣. 形状记忆合金本构关系的研究综述. *石家庄铁道学院学报*, 2002, 15(4): 78~83
- Seelecke S, Mueller I. Shape memory alloy actuators in smart structures: modelling and simulation. *App Mech Rev*, 2004, 57(1): 27~46
- Sittner P, Stalmans R, Tokuda M. An algorithm for prediction of the hysteretic responses of shape memory alloys. *Smart Mater Struct*, 2000, 9: 452~465
- Oelander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *J Am Chem Soc*, 1932, 55: 3819~3833
- Buehler J W, Gilfrich J V, Wiley R C. Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *J App Phys*, 1963, 34(5): 1475~1477
- Wechsler M, Lieberman D, Read T. On the theory of the formation of martensite. *Trans AIME J Metals*, 1953, 179: 1503~1515
- Bowles J, MacKenzie J. The crystallography of martensitic transformations I and II. *Acta Metal Mater*, 1954, 2: 129~147
- Wayman C M. 马氏体相变晶体学导论. 陈立新, 李箭译. 湖南: 中南工业大学出版社, 1989
- Zhang X Y, Sehitoglu H. Crystallography of the B2 to R to B19' phase transformations in Ni-Ti. *Materials Science & Engineering A*, 2004, A374: 292~302
- Ball J M, James R D. Fine phase mixtures as minimizers of energy. *Arch Rat Mech Anal*, 1987, 100: 13~52
- Bhattacharya K. Comparison of the geometrically nonlinear and linear theories of martensitic transformation. *Continuum Mech Thermodyn*, 1993, 5: 205~242
- James R D, Hane K T. Martensitic transformations and shape memory materials. *Acta Mater*, 2000, 48: 197~222
- Pitteri, Zanzotto G. Continuum Models for Phase Transitions and Twinning in Crystals. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC, 2003
- Bhattacharya K, Conti S, Zanzotto G, Zimmer J. Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations. *Nature*, 2004, 428(6978): 55~59
- Zhang X Y, Sun Q P, Yu S W. A non-invariant plane model for the interface in CuAlNi single crystal shape memory alloys. *J Mech Phys Solids*, 2000, 48: 2163~2182
- Zhang X Y, Brinson L C, Sun Q P. The variant selection criteria in single-crystal CuAlNi shape memory alloys. *Smart Mater Struct*, 2000, 9(5): 571~581
- Abdullah N, Kastener O, Mueller I, Musolf A, et al. Observations on CuAlNi single crystals. *I J Non-linear Mech*, 2002, 37: 1263~1274
- Sun Q P, Li Z Q. Phase transformation in superelastic Ni-Ti polycrystalline micro-tube under tension and torsion—from localization to homogeneous deformation. *Int J Solids Struct*, 2002, 39: 3797~3809
- Li Z Q, Sun Q P. The initiation and growth of macroscopic martensite band in nano-grained Ni-Ti microtube under tension. *Int J Plasticity*, 2002, 18: 1481~1498
- Zhong Z, Sun Q P, Yu X B. Elastic solutions of a cylindrical rod containing periodically distributed inclusions with axisymmetric eigenstrains. *Acta Mech*, 2003, 166: 169~183
- Zheng Q S, Liu Y. Prediction of the detwinning anisotropy in textured Ni-Ti shape memory alloy. *Phil Magazin, A*, 2002, 82: 665~683
- Huo Y, Jiang Q. Modeling of domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. *Smart Mater Struct*, 1997, 6:

- 441~447
- 33 LExcellent C, Blanc P. Phase transformation yield surface determination for some shape memory alloys. *Acta Mater*, 2004, 52(8): 2317~2324
 - 34 Song G Q, Sun Q P, Hwang K C. Effect of microstructure on the hardening and softening behaviors of polycrystalline shape memory alloys — Part I: Micromechanics constitutive modeling. *Acta Mech Sin*, 2000, 16 (4): 309~324
 - 35 Wang Y H, Fang D N. A three-dimensional constitutive model for shape memory alloys. *Int J Nonlinear Sci Numer Simulation*, 2003, 4(1): 81~87
 - 36 Helm D, Haupt P. Shape memory behaviour: modeling within continuum thermomechanics. *Int J Solids Struct*, 2003, 40 (4): 827~849
 - 37 Zhu J J, Liang N G, Huang W M, et al. A thermodynamic constitutive model for stress induced phase transformation in shape memory alloys. *Int J Solids Struct*, 2002, 39(3): 741~763
 - 38 Zhu Y G, Lu H X, Yang D Z. A new model of shape memory alloys. *App Math Mech*, 2002, 23(9): 1009~1015
 - 39 Peng X, Yang Y, Huang S. A comprehensive description for shape memory alloys with a two-phase constitutive model. *Int J Solids Struct*, 2001, 38(38-39): 6925~6940
 - 40 Van der Waals J D. On the Continuity of Gasous and Liquid States. Amsterdam: North Holland, 1988
 - 41 Landau L D. On the theory of phase transitions. In: Haar D, ed. Collected papers of LD Landau. New York: Gordon and Breach and Pergamon Press, 1965
 - 42 Falk F. Model free energy, mechanics, and thermodynamics of shape memory alloys. *Acta Metal*, 1990, 28: 1773~1780
 - 43 Falk F, Konopka P. Three-dimensional Landau theory describing the martensitic phase transformation of shape-memory alloys. *J Phys: Condens Matter*, 1990, 2: 61~77
 - 44 Nittono O, Koyama Y. Phenomenological considerations of phase transformations in Indium-rich alloys. *Japan J App Phys*, 1982, 21: 680~687
 - 45 Ericksen J L. Constitutive theory for some constrained elastic crystals. *Int J Solids Struct*, 1986, 22: 951~964
 - 46 Vedantam S, Abeyaratne R. A Helmholtz free-energy function for a Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Int J Non-Linear Mech*, 2005, 40(2-3): 177~193
 - 47 Ericksen J L. Equilibrium of bars. *J Elasticity*, 1975, 5: 191~202
 - 48 Ball J M, James R D. Proposed experimental tests of a theory of fine microstructure and two-well problem. *Phil Trans Roy Soc London A*, 1992, 338: 389~450
 - 49 Bhattacharya K. Wedge-like microstructure in martensites. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, 39: 2431~2444
 - 50 Bhattacharya K. Self-accommodation in martensite. *Arch Rat Mech Anal*, 1992, 120: 201~244
 - 51 Ball J M. Mathematical models for martensitic microstructure. *Mater Sci Eng*, 2004, A378: 61~69
 - 52 Bhattacharya K. Microstructure of Martensite. Oxford: Oxford University Press, 2003
 - 53 Mueller S. Variational methods for microstructure and phase transitions. In: Calculus of variations and geometric evolution problems, Lecture Notes in Mathematics vol. 1713. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 85~210
 - 54 Dolzmann G. Variational Methods for Crystalline Microstructure, Lecture Notes in Mathematics vol. 1803. Berlin: Springer-Verlag, 2003
 - 55 Maxwell J C. Capillary action. Encyclopaedia Britannica, 9th ed. 1876. In: Harman, P M, ed. The Scientific Letters and Papers of James Clerk Maxwell, vol. 2. Cambridge: Univeristy Press, 2002. 265~270
 - 56 Van der Waals J D. The thermodynamic theory of capillary under the hypothesis of a continuous variation of density. *Journal of Statistical Physics*, 1979, 20: 197~244
 - 57 Cahn J W, Hilliard J E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 28: 258~267
 - 58 Dai H H. Non-existence of one-dimensional stress problems in solid-solid phase transitions and uniqueness conditions for incompressible phase transition materials. *Comptes Rendus Mathematique*, 2004, 338(12): 981~984
 - 59 Carr J, Gurtin M E, Slemrod M. Structured phase transition on a finite interval. *Arch Rat Mech Anal*, 1984, 86: 317~351
 - 60 Mueller I. On the size of the hysteresis in pseudo elasticity. *Continuum Mech Thermodyn*, 1989, 1: 125~142
 - 61 Mueller I, Xu H. On the pseudo-elastic hysteresis, *Acta Metal Mater*, 1991, 39: 263~271
 - 62 Huo Y, Mueller I. Nonequilibrium thermodynamics of pseudoelasticity. *Continuum Mech Thermodyn*, 1993, 5: 163~204
 - 63 Fu S, Huo Y, Mueller I. Thermodynamics of pseudoelasticity — an analytic approach. *Acta Mech*, 1993, 99: 1~19
 - 64 Huo Y, Mueller I, Seelecke S. Quasiplasticity and pseudoelasticity in shape memory alloys. In: Visitin A, ed. Phase Transitions and Hysteresis, Lecture Notes in Mathematics, vol. 1584. Berlin: Springer-Verlag, 1994. pages 87~146
 - 65 Müller S. Singular perturbations as a selection criterion for periodic minimizing sequences. *Calculus of Variations*, 1993, 1: 169~204
 - 66 Truskinovsky L, Zanzotto G. Finite-scale microstructures and metastability in one-dimensional elasticity. *Meccanica*, 1995, 30: 577~589
 - 67 Truskinovsky L, Zanzotto G. Ericksen's bar revisited. *J Mech Phys Solids*, 1996, 8: 1371~1408
 - 68 Vainchtein A, Healey T, Rosakis P, Truskinovsky L. The role of spinodal region in one-dimensional martensitic transformation. *Physica D*, 1998, 115: 29~48
 - 69 Vainchtein A, Healey T, Rosakis P. Bifurcation and metastability in a new one-dimensional model for martensitic phase transitions. *Comp Meth App Mech Eng*, 1999, 170: 407~421
 - 70 Huo Y, Müller I. Interfacial and inhomogeneity penalties in phase transitions. *Continuum Mech Thermodyn*, 2003, 15: 395~407
 - 71 Hu G K, Sun Q P. Thermal expansion of composites with shape memory alloy inclusions and elastic matrix. *Composites A-Appl Sci Manufacturing*, 2002, 33 (5): 717~724
 - 72 Yu X B, Sun Q P, Zhong Z. Effect of elastic matrix constraint on the tensile deformation of Ni-Ti superelastic fiber. *Int J Solids Struct*, 2004, 41: 2659~2683
 - 73 Truskinovsky L, Vainchtein A. The origin of nucleation peak in transformational plasticity. *J Mech Phys Solids*, 2004, 52(6): 1421~1446

- 74 Faciu C, Mihailescu-Suliciu M. On modelling phase propagation in SMAs by a Maxwellian thermo-viscoelastic approach. *Int J Solids Struct*, 2002, 39 (13-14): 3811~3830
- 75 Vainchtein A. Dynamics of phase transitions and hysteresis in a viscoelastic Ericksen's bar on an elastic foundation. *J Elasticity*, 1999, 57(3): 243~280
- 76 Vainchtein A. Dynamics of non-isothermal martensitic phase transitions and hysteresis. *Int J Solids Struct*, 2002, 39(13-14): 3387~3408
- 77 Arndt M, Griebel M, Roubicek T. Modelling and numerical simulation of martensitic transformation in shape memory alloys. *Continuum Mech Thermodyn*, 2003, 15(5): 463~485
- 78 Stupkiewicz S, Petryk H. Modelling of laminated microstructures in stress-induced martensitic transformations. *J Mech Phys Solids*, 2002, 50 (2): 2303~2331
- 79 Roubicek T. Models of microstructure evolution in shape memory alloys. In: Castaneda P P, Telega J, Gambin B, et al, eds. *Nonlinear Homogenisation and its Applications to Composites, Polycrystals and Smart Materials*. Netherland: Kluwer Academic publishers, 2004. 269~304

CONTINUUM THERMODYNAMICAL STUDIES ON THE THERMAL-ELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATION*

HUO Yongzhong[†]

Department of Mechanics and Engineering Science, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract The continuum thermodynamical studies on the thermal-elastic martensitic transformation in shape memory alloys and its recent progresses are reviewed in this paper. Within the frame of nonlinear elasticity, the variational method has been applied successfully in studying the thermal-elastic martensitic transformations. Some fundamentals of the theory and main approaches are discussed. The existing problems and possible future directions are analysed. With the deformation gradients of the 24 martensitic variants, the nonlinear elastic theory can be extended by introducing the multi-well potential energy function to describe the transition. The related theory and some recent studies on the effect of the interfacial energy and the non-local energy on the microstructures and the phase transition process are discussed.

Keywords martensitic transformation, microstructures of phase transition, transition hysteresis, multi-well potential, variational method

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10372023) and the Key Fundamental Research of Shanghai (04JC14034)

[†] E-mail: yzhuo@fudan.edu.cn