

从相变出发理解和计算变体间位向差*

吴 静 张文征

(清华大学材料科学与工程系, 先进材料实验室, 北京 100084)

摘 要 本文从相变出发, 结合母相对称性建立相变与变体位向差之间的定量联系, 详细介绍了如何计算相变矩阵和以之为基础的变体间位向差, 并以 fcc→bcc 相变系统为例, 运用相变矩阵和对称操作矩阵计算了 N-W 位向关系下变体间位向差, 结果与前人从位向关系出发计算结果一致. 本文方法有助于理解位向差的成因, 特别有助于开展对无理位向关系引起的变体间位向差的分析. 文中还进一步运用点群理论讨论了立方系 N-W, K-S, Bain 位向关系下独立存在的变体数目, 并且推导了相变矩阵与位向关系矩阵之间的转换关系.

关键词 变体, 相变晶体学, 对称性, 位向关系

中图法分类号 O71

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)08-0897-09

THE UNDERSTANDING AND CALCULATION OF MISORIENTATION BETWEEN VARIANTS BASED ON THE PHASE TRANSFORMATION

WU Jing, ZHANG Wenzheng

Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Correspondent: ZHANG Wenzheng, professor, Tel: (010)62773795, Fax: (010)62771160,

E-mail: zhangwz@tsinghua.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50671051)

Manuscript received 2009-01-15, in revised form 2009-04-16

ABSTRACT Misorientation between crystalline grains generated from a solid state phase transformation can be understood according to the orientation relationship (OR) between the parent and product phases, when such an OR is reproducible and unique. Due to the symmetry of the parent phase, the product phase can be related to the parent phase by various crystallographically equivalent variants of the same OR. When a pair of product particles with different variants meet at a grain boundary, the misorientation between the adjacent grains can be determined based on the OR and the symmetry of the parent phase. Misorientations for ideal rational ORs of phase transformations in some systems have been tabulated in literatures, and also, irrational ORs have been reported, with an increasing tendency because of the improvement of measurement technologies. This paper describes in details how to calculate the misorientation of different variants with a general OR. It starts from constructing the transformation matrix for the phase transformation with a rational or irrational OR, from either measurements or calculations. By applying the symmetry operators in the parent phase with the matrix manipulation, the misorientations between different variants have been derived. Since the misorientations are due to the symmetry of the parent phase, the determined values of misorientation angles between different variants are firstly independent of the OR, but the misorientations axes are dependent on the OR. Nevertheless, the final results of the minimum rotation angles usually vary with the OR when the symmetry of the product phase is taken into consideration to derive misorientation angle/axis. The present approach elaborates the quantitative relationship between the OR of a phase transformation and the misorientation between product particles of different variants. It contributes to a better understanding of the cause of the misorientation, and provides simple formulas to determine

* 国家自然科学基金资助项目 50671051

收到初稿日期: 2009-01-15, 收到修改稿日期: 2009-04-16

作者简介: 吴 静, 女, 苗族, 1983 年生, 博士生

the misorientations for a general OR. For simplicity, an example of applications of the present approach is given to an fcc→bcc phase transformation system with the N-W OR. The calculated results are consistent with those got from other approaches. In addition, the number of independent variants with different ORs, such as the N-W, K-S, Bain ORs in the fcc/bcc system is analyzed, by following Cahn and Kalonji approach of superimposing point groups of the parent and product phases. The relationship between the transformation matrix, the orientation relationship matrix and the corresponding matrix in cubic systems is also discussed.

KEY WORDS variant, crystallography of phase transformation, symmetry, orientation relationship

通过固态相变得到的新相与母相之间一般保持一种或多种可重复的位向关系 (orientation relationship, OR). 通常将可以用某些低指数方向 (或面) 平行表示的位向关系称为有理 (rational) 位向关系, 至少有一对平行关系不可能由低指数方向 (或面) 平行表示的位向关系称为无理 (irrational) 位向关系. 由于母相晶体的对称性, 位向关系呈现若干晶体学等价的表示, 这称为位向关系的不同变体 (variant). 许多具有优良力学和物理性能的材料组织中新相呈现多种变体的分布, 比如钛和锆合金^[1-4]以及钢中的马氏体相变^[5-9]. 对这类材料组织中相形貌及其分布的晶体学特性研究有助于加深人们对材料组织形成机制的理解, 从而进一步控制组织, 以提高材料的使用性能. 近年来, 随着电子背散射衍射 (electron back-scattering diffraction, EBSD) 技术的广泛采用, 相变组织中晶体学信息的重要性得到重新重视. 有的材料相变后母相在室温完全转变为新相, 因此直接测量两相的位向关系比较困难. 假设所有新相属于同一位向关系的不同变体, Humber 等^[10,11]首先根据同一个母相晶粒内变体间的位向差 (misorientation) 重构母相晶粒的位向. Glavicic 等^[12,13]和 Karthikeyan 等^[14]分别运用 Humber 等人提出的方法对 bcc→hcp 系统中与母相呈 Burgers 位向关系的变体间位向差进行了计算. 在此基础上, Cayron 等^[15,16]进一步提出了变体群 (groupoid) 的概念, 重构了 bcc→hcp 系统中母相的晶粒位向, 并推广到马氏体相变组织的研究. Morito 等^[7,17,18]计算了钢中与母相呈 K-S 位向关系的板条马氏体变体间位向差, 而 Kitahara 等^[9]对 Fe-Ni 合金中与母相呈 N-W 位向关系的马氏体变体间的位向差进行了分析. 这些关于变体间位向差的研究都是通过 EBSD 获得位向信息, 直接输入新相与母相的位向关系来计算. 这些输入的位向关系通常是有理位向关系, 但是许多典型的魏氏组织中新相与母相的位向关系却往往是无理位向关系, 如锆合金^[19]、钛合金^[20]、双相不锈钢^[21]等. 此外, 马氏体与母相之间也往往呈无理位向关系^[22]. 因为实际位向关系与附近的有理位向关系偏差不大 (往往不到 2°, 有些甚至 < 1°), 这些差别导致的变体之间位向差结果与有理位向关系得到的结果可能被考虑为实验误差. 然而当实验数据处理得十分精确时, 无理位向关系也可以被 EBSD 方法检测出来^[23].

目前许多解释无理位向关系的相变晶体学模型都采用矩阵运算, 其中包括马氏体表象理论^[24,25]和建立在 O 点阵理论^[26]基础上的 O 线判据模型^[27,28]等, 它们已成功用于解释很多相变系统的实验结果. 如果能够直接从相变计算结果出发求解变体之间位向差, 建立相变与变体位向差的关系, 那么将有助于解释变体位向差的精确结果和定量描述组织.

本文首先从相变出发, 给出计算变体间位向差的一般方法, 并以立方系相变为例给出求解步骤, 然后运用点群理论对一般相变中独立变体数目进行了分析和讨论, 最后推导了立方系相变矩阵 (transformation matrix) 与位向关系矩阵 (orientation relationship matrix) 以及各变体位向关系矩阵之间的相互转换关系.

1 计算方法

1.1 求解相变矩阵

固态相变可以表示为一个均匀线性变换, 矩阵计算是描述这种变换的有力工具. 母相和新相矢量通过矩阵建立的对应关系在实际系统中必须具有物理意义. 实验中常见的系统为小错配系统, 这些系统中两相界面原子至少局部共格 (即共格或半共格界面). 这种情况应该采用最近邻原则^[26], 使得矩阵给出的对应关系与局部共格原子的一一对应关系一致, 如 fcc/bcc 系统中普遍采用 Bain 点阵对应关系就符合上述原则. 为了确定相关矩阵 (corresponding matrix) C , 可以在母相 (p) 和新相 (n) 晶格坐标系中分别选取 3 对不共面的相关矢量 $\vec{p}_1-\vec{n}_1$, $\vec{p}_2-\vec{n}_2$, $\vec{p}_3-\vec{n}_3$ (符号 — 表示两侧联系的母相和新相矢量是相关的), 它们以列向量形式构成 3×3 矩阵 P 和 N , 即

$$P = [\vec{p}_1 \vec{p}_2 \vec{p}_3] \quad (1a)$$

$$N = [\vec{n}_1 \vec{n}_2 \vec{n}_3] \quad (1b)$$

其中小写斜体字母表示列矢量, 大写斜体字母表示矩阵. P 与 N 通过相关矩阵 C 联系起来

$$N = CP \quad (2)$$

式中, C 表示将母相晶体坐标系的母相矢量转变为新相晶体坐标系的新相矢量的转换矩阵. 两相中任何一相的矢量都可以通过该相关矩阵计算出其在另一相中的相关矢

量, 不过相关矩阵 C 并不能描述相变前后矢量的长度和方向的改变, 它们的这些改变必须在同一坐标系下计算. 相变矩阵 A 可以描述同一坐标系下相关矢量之间的转变. 此时式 (1) 中母相和新相的 3 对相关矢量可以表示为公用坐标系下矩阵 S_p 和 S_n 的列向量, 习惯上是将 A 作用于母相, 结果为新相, 即

$$S_n = AS_p \quad (3)$$

要建立无理位向下的相变矩阵 A , 可以先计算初始有理位向关系下的转变矩阵 A_0 , 之后再对新相施加一个转动矩阵 R_n , 使得旋转后新相与母相之间的位向关系与实际位向关系吻合, 这样就可以计算出实际相变矩阵 A .

下面先讨论如何求解初始转变矩阵 A_0 . 首先根据初始有理位向关系建立公用坐标系, 为计算方便, 一般选择直角坐标系. 在这个公用坐标系下, S_p 和 S_n 的矢量与晶体坐标系下的矢量之间可以通过下列坐标变换建立联系:

$$S_p = Q_{op}P \quad (4a)$$

$$S_n = Q_{on}N \quad (4b)$$

式中, Q_{op} 和 Q_{on} 分别表示将母相和新相晶体坐标系下矢量转换到公用坐标系的转换矩阵, 它们考虑了矢量的实际长度. 在给合金系统中, 对于一个初始有理位向关系, 可以在选定的公用坐标系中获得 S_p 和 S_n 的定量描述, S_p 和 S_n 中的矢量由 A_0 联系, 并具有如下关系:

$$S_n = A_0S_p \quad (5)$$

将已知的 S_p 和 S_n 带入式 (5) 便可以求解出初始相变矩阵 A_0 . 如果初始有理位向关系就是实际位向关系, 根据上面步骤计算得到的 A_0 就是实际相变矩阵 A ; 对于实际位向关系偏离有理位向关系的无理位向关系, 实际相变矩阵 A 可以采用上面提到的叠加转动的方法进行计算, 其矩阵表示为

$$A = R_nA_0 \quad (6)$$

上述转动 R_n 可以是实测的, 也可以根据一些择优准则计算获得. 例如沉淀相为针状或板条状的相变系统往往具有不变线应变 (invariant line strain) 特征, 此时 A 的一个特征值应该为 1. 如果已知转轴, 在这个约束条件下, 就可以计算满足不变线条件的转动矩阵^[29,30]; 如果转轴不确定, 可以通过其它约束计算^[29,31] 该转动矩阵. 由于此时新相相对于初始位向关系存在一个旋转, 则新相矢量 S_n 应该根据最终相变矩阵 A , 采用式 (3) 计算获得.

同时新相晶体坐标系到公用坐标系的转换矩阵 Q_{on} 可以通过联立式 (2—4) 计算得到, 它与实际相变矩阵 A 和相关矩阵 C 具有如下关系:

$$Q_{on} = AQ_{op}C^{-1} \quad (7)$$

实验中位向关系往往在倒易空间进行测量, 基于实验结果在倒空间建立相变矩阵 A^* 比较方便. 实验中可以通过选择合适带轴的衍射花样进行重叠, 根据最近邻原则来确定 3 个不共面的相关倒易矢量, 然后用与正空间类似的方法建立 A^* . 倒空间和正空间相变矩阵具有如下的关系^[32,33] (符号 $'$ 表示矩阵的转置):

$$A^* = (A')^{-1} \quad (8)$$

在倒空间计算就可以根据 Δg 平行法则^[28] 来计算精确的位向关系并获得可能的择优界面法向^[30].

1.2 求解变体间位向差

由于母相的晶体学对称性, 相同位向关系转变的新相会呈现不同的等价变体. 在相变矩阵精确求解的基础上, 可以计算不同变体之间的位向差. 常见的 7 种晶系所包含的对称操作里面分别有一半的对称操作都包含反演, 也就是说每种晶系所含的对称操作中一半的操作由于反演而改变了手性. 如果相变中新相和母相都具有反演对称性, 那么母相的反演对称操作不会引起新相产生新的变体. 通常相变系统中母相和新相的晶体结构均属于常见的 7 种晶系, 因此为了方便起见, 本文只采用同手性的操作来讨论变体间位向差, 此时在分析位向差时仅考虑旋转 (下文中如无特殊说明, 对称操作均指旋转操作) 的结果.

下面讨论如何求解变体间位向差. 如果母相晶体经过旋转操作 $(U_p)_i$, 原来的 P 则转变为一组等价矢量 P_i

$$P_i = (U_p)_iP \quad (9)$$

上式计算得到的 P_i 中列向量的相关矢量仍然对应式 (4b) 中矩阵 N 相应的列向量. 在公用坐标系下 P_i 对应的矩阵用 $(S_p)_i$ 表示, 它可以通过式 (4a) 计算得到, 即

$$(S_p)_i = Q_{op}P_i \quad (10)$$

$(S_p)_i$ 与 S_p 中的列向量通过旋转矩阵 $(R_p)_i$ 建立如下联系

$$(S_p)_i = (R_p)_i(S_p) \quad (11)$$

上式中 $(R_p)_i$ 是母相旋转操作 $(U_p)_i$ 在公用坐标系中的表达, 它可以表示为下列相似变换:

$$(R_p)_i = (Q_{op})(U_p)_i(Q_{op})^{-1} \quad (12)$$

此时 $(S_p)_i$ 中列向量转变后对应的新相矢量由新的相变矩阵 A_i 联系

$$(S_n)_i = A_i(S_p)_i \quad (13)$$

式中, A_i 也可以利用 A 通过相似变换得到

$$A_i = (R_p)_iA(R_p)_i^{-1} \quad (14)$$

$(S_n)_i$ 与 S_n 的列向量分别对应新晶体的相同矢量, 但它们在母相基体中的取向不同, 因此不同变体的新相之间存在位向差. 可以联立式 (3), (11) 和 (13)—(14) 证明, 在公用坐标系下, $(S_n)_i$ 与 S_n 同样具有如式 (11) 所示的简单旋转关系

$$(S_n)_i = (R_p)_i(S_n) \quad (15)$$

上式成立是因为变体之间的转动是由于母相旋转操作 $(U_p)_i$ 导致的结果. 上述关系反映在新相形貌的观察上可以是片状相惯习面之间的转动或者条状析出相长轴之间的转动.

为了定量描述不同变体新相晶体之间的旋转, 需将公用坐标系下的旋转矩阵 $(R_p)_i$ 通过相似变换转化到新相晶体坐标系下表达, 即

$$R_{in} = (Q_{on})^{-1}(R_p)_i Q_{on} \quad (16)$$

本文将进行旋转对称操作前的新相变体称为参考变体, 在参考变体晶体坐标系下任取 3 个互为正交的矢量, 其以列向量形式构成的矩阵用 G_o 表示; 经过 $(U_p)_i$ 变换后的新相变体称为第 i 个变体. 需要注意, 式 (16) 中 Q_{on} 是实际相变矩阵 A 通过式 (7) 计算得到的参考变体晶体坐标系到公用坐标系的坐标转换矩阵. 因为对称性旋转操作 $(U_p)_i$ 只改变母相矢量, 而新相的对应矢量维持不变, 所以在第 i 个变体中与母相对应的矢量指数不变, 仍然用 G_o 表示. 通过相似变换后获得的 R_{in} 表示在新相参考变体晶体坐标系下参考变体中 G_o 的转动, 第 i 个变体与参考变体关系为

$$G_{io} = R_{in}G_o \quad (17)$$

式中, G_{io} 为在新相参考变体晶体坐标系下第 i 个变体中 G_o 的表示. 不失一般性, 下面令 G_o 为单位矩阵来进行变体间位向差的定量分析. 此时 G_o 中 3 个列向量描述了新相参考变体晶体坐标系下的基矢 (如无特别说明, 斜体大写字母 I 表示 3×3 的单位矩阵, 不是反演操作符号), 即 $G_o = I_o$. 从式 (17) 可见, 该条件下 $G_{io} = R_{in}I_o = R_{in}$, 此时 G_{io} 的列向量就对应了第 i 个变体晶体坐标系的基矢 I_i , 也就是说, R_{in} 的列向量是第 i 个变体基矢 I_i 在新相参考变体晶体坐标系下的表示.

需要强调的是, 在物理意义上旋转矩阵 R_{in} 联系的是同一坐标系下不同矢量, 而位向差矩阵 R_i 联系的矢量应分别来自不同的晶体坐标系. 通常变体间位向差矩阵 R_i 描述了分别来自参考变体晶体坐标系和第 i 个变体晶体坐标系下矢量之间的平行关系, 即

$$J_i = R_i J_o \quad (18)$$

式中, 矩阵 J_o 的矢量是表示在新相参考变体晶体坐标系

下, 而 J_i 中的矢量却是表示在第 i 个变体晶体坐标系下, 并且 J_o 中矢量平行于 J_i 中相应矢量. 根据上面关于 R_{in} 的讨论, R_{in} 和 I_i 分别是新相参考晶体坐标系和第 i 个变体晶体坐标系下的平行矢量, 这关系应用于式 (18) 表示就是 $I_i = R_i R_{in}$, 因为 I_i 是单位矩阵, 所以位向差矩阵 R_i 是 R_{in} 的逆矩阵. 联立式 (7), (12), (16) 和 (18), 可得 R_i 的解析表达式为

$$R_i = (A Q_{op} C^{-1})^{-1} Q_{op} (U_p)_i^{-1} Q_{op}^{-1} (A Q_{op} C^{-1}) \quad (19a)$$

如果公用坐标系为母相晶体坐标系, 则 $Q_{op} = I_o$, R_i 可以简化为

$$R_i = C A^{-1} (U_p)_i^{-1} A C^{-1} \quad (19b)$$

式 (19) 表明了相关矩阵 C , 相变矩阵 A , 旋转操作 $(U_p)_i$ 与位向差矩阵 R_i 之间的关系. 若 R_i 具有如下形式:

$$R_i = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix} \quad (20)$$

那么转轴 \vec{n} 可以表示为

$$\vec{n} = [(r_{32} - r_{23}), (r_{13} - r_{31}), (r_{21} - r_{12})] / (2 \sin \phi) \quad (21)$$

式中, ϕ 是位向差的轴角. ϕ 与 R_i 中组元之间存在如下所示的解析关系:

$$\cos \phi = (\text{Tr}(R_i) - 1) / 2 \quad (22)$$

式中, $\text{Tr}(R_i)$ 表示矩阵 R_i 的迹, 其值为矩阵对角元素之和; 转轴 \vec{n} 为 R_i 的特征值等于 1 时对应的特征向量.

若新相晶体存在对称性, 那么新相变体之间的转动就不是唯一的. 如果对第 i 个变体施加旋转操作 $(U_n)_j$, 根据对称性性质, 新相本身不发生转动, 但晶体指数会发生变化 (除了恒等操作), 于是它相对于参考变体的取向会发生变化, 因此第 i 个变体与参考变体之间的转动描述是多重的, 可表示为 $(U_n)_j R_i$, 一般选择 $(U_n)_j R$ 中旋转角最小的矩阵表示这对变体之间的位向差.

以上从相变出发定量分析了两个变体之间的位向差, 结果用轴角对形式表示. 下面以 fcc→bcc 系统为例说明如何从相变出发计算变体间位向差.

2 变体位向差计算方法在 fcc→bcc 系统的应用

本节以 fcc→bcc 系统为例, 详细说明如何运用上面介绍的方法计算变体间位向差. 因为该系统中母相与新相均为立方系, 为了方便本节和下节的对称性讨论, 下面简要介绍将要应用的立方系点群操作及其符号表示的背景知识.

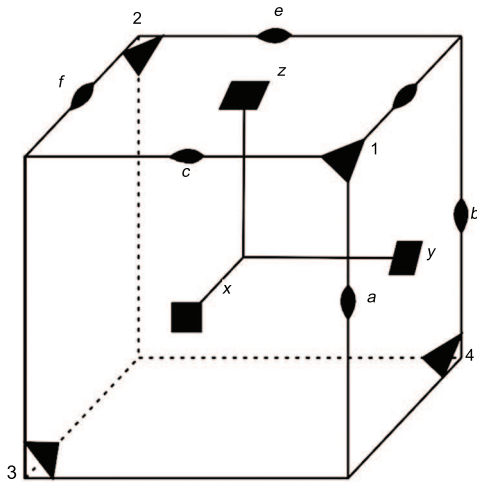


图 1 立方系对称元素示意图 [34]

Fig.1 Schematic diagram of symmetry elements in cubic systems [34]

2.1 立方系点群操作符号

立方系点群为 O_h-m3m , 该点群对称元素如图 1 所示 [34]. 图中画出了 3 个处于单胞轴位置的 4 次轴 (其图示符号为实四边形, 对应的操作符号为 C_{4m}^\pm), 4 个 3 次轴 (其图示符号为实三角形, 对应的操作符号为 C_{3j}^\pm), 6 个 $\langle 110 \rangle$ 方向的 2 次轴 (其图示符号为实枣形, 对应的操作符号为 C_{2p}), 3 个垂直于单胞轴的镜面和 6 个 $\{110\}$ 镜面以及 1 个反演中心 I, 该点群的阶为 48, 所有对称操作符号总结如下:

$$\begin{cases} E, C_{2m}, C_{3j}^\pm, C_{4m}^\pm, C_{2p} \\ I, \sigma_m, S_{6j}^\mp, S_{4m}^\mp, \sigma_{dp} \\ m = x, y, z; j = 1, 2, 3, 4 \\ p = a, b, c, d, e, f \end{cases} \quad (23)$$

其中 E 表示恒等操作; I 表示反演操作; C_{nr}^\pm 表示将空间的点绕转轴 r 逆时针旋转 $2\pi/n$ 弧度的旋转操作; S 表示先将空间的点做相应的旋转, 紧接着对垂直于该转轴的平面进行镜像反映的非真操作; σ_m 表示垂直于 m 平面的镜像反映操作; σ_{dp} 表示包含主轴并含有其它 2 个轴的对角线的镜面反映操作. 值得一提的是式 (23) 第二行 24 个对称操作都可以通过第一行 24 个对称操作分别施加一个反演操作获得, 也就是说 $IC_2 = \sigma, IC_3^\pm = S_6^\mp, IC_4^\pm = S_4^\mp$. 前面提过反演操作的结果是将矢量变成反方向的矢量, 如果相变前后两相都是具有反演对称性的晶体, 那么这种对称操作不会导致新的变体产生, 因此位向差分析中母相晶体的对称操作一般只采用第一行 24 个旋转操作, 这与第 1 节分析以及 Frank [35] 在 48 种组合中习惯上只采用右手系结果是一致的, 因为一旦施加反演操作, 手性将发生变化.

立方系对称操作一般采用 Jones 符号来简化计算.

以 Jones 符号 $(x\bar{y}z)$ 为例, 它对应的对操作符号为 C_{2x} , 元素 x, \bar{y} 和 z 用基矢分别表示为 $[1\ 0\ 0], [0\bar{1}\ 0], [0\ 0\ \bar{1}]$, 这 3 个基矢以行向量形式构成的矩阵就是 C_{2x} 对应的对称操作矩阵. 表 1 采用 Jones 符号给出了立方系 48 个对称操作符号 [36], 其中编号 1—24 的对称操作施加反演后分别得到编号 25—48 的对称操作, 直接根据 Jones 符号形式就可以很方便写出相应的对称操作矩阵.

表 1 立方系 48 个对称操作符号

Table 1 The relationship between Jones faithful representation symbols and Schönflies notation in cubic systems

No.	symbol	No.	symbol	No.	symbol	No.	symbol
1	E/xyz	25	I/xyz	13	$C_{4x}^+/x\bar{z}y$	37	$S_{4x}^-/\bar{x}z\bar{y}$
2	$C_{2x}/x\bar{y}z$	26	$\sigma_x/\bar{x}yz$	14	$C_{4y}^+/zy\bar{x}$	38	$S_{4y}^-/\bar{z}\bar{y}x$
3	$C_{2y}/\bar{x}y\bar{z}$	27	$\sigma_y/x\bar{y}z$	15	$C_{4z}^+/\bar{y}xz$	39	$S_{4z}^-/\bar{y}\bar{x}\bar{z}$
4	$C_{2z}/\bar{x}\bar{y}z$	28	$\sigma_z/xy\bar{z}$	16	$C_{4x}^-/xz\bar{y}$	40	$S_{4x}^+/xz\bar{y}$
5	C_{31}^+/zxy	29	$S_{61}^-/\bar{z}\bar{x}\bar{y}$	17	$C_{4y}^-/\bar{z}yx$	41	$S_{4y}^+/z\bar{y}\bar{x}$
6	$C_{32}^+/\bar{z}x\bar{y}$	30	$S_{62}^-/z\bar{x}y$	18	$C_{4z}^-/\bar{y}\bar{x}z$	42	$S_{4z}^+/\bar{y}x\bar{z}$
7	$C_{33}^+/\bar{z}\bar{x}y$	31	S_{63}^-/zxy	19	$C_{2a}/yx\bar{z}$	43	$\sigma_{da}/\bar{y}x\bar{z}$
8	$C_{34}^+/z\bar{x}\bar{y}$	32	$S_{64}^-/\bar{z}xy$	20	$C_{2b}/\bar{y}\bar{x}\bar{z}$	44	σ_{db}/yxz
9	C_{31}^-/yzx	33	$S_{61}^+/\bar{y}\bar{z}\bar{x}$	21	$C_{2c}/z\bar{y}x$	45	$\sigma_{dc}/\bar{z}y\bar{x}$
10	$C_{32}^-/y\bar{z}\bar{x}$	34	$S_{62}^+/\bar{y}zx$	22	$C_{2d}/\bar{x}zy$	46	$\sigma_{dd}/x\bar{z}\bar{y}$
11	$C_{33}^-/\bar{y}z\bar{x}$	35	$S_{63}^+/\bar{y}\bar{z}x$	23	$C_{2e}/\bar{z}\bar{y}\bar{x}$	47	σ_{de}/zyx
12	$C_{34}^-/\bar{y}\bar{z}x$	36	$S_{64}^+/\bar{y}z\bar{x}$	24	$C_{2f}/\bar{x}\bar{z}\bar{y}$	48	σ_{df}/xzy

2.2 计算结果

Kitahara 等 [9] 通过 EBSD 获取位向信息, 计算了 Fe-28.5%Ni(质量分数)合金中与母相呈 N-W 位向关系的板条马氏体变体间位向差. 下面采用第 1 节介绍的方法从相变出发来计算文献 [9] 中新相变体的位向差, 计算中字母 f 和 b 分别表示 fcc 母相和 bcc 新相晶格, 它们分别代表了第 1 节中下标 p 和 n. 为了便于比较, 本文采用同文献 [9] 一致的晶格常数和点阵对应关系, 即 $a_b=0.2944\text{ nm}, a_f=0.36925\text{ nm}, [10\bar{1}]_f/2 \parallel [1\bar{1}1]_b/2, [1\bar{1}0]_f/2 \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_b/2$ 和 $[0\bar{1}\bar{1}]_f/2 \parallel [0\bar{1}0]_b$, 将这 3 对相关矢量带入式 (2) 可得

$$\begin{bmatrix} \vec{b}_1 & \vec{b}_2 & \vec{b}_3 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ -1/2 & -1/2 & -1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} \vec{f}_1 & \vec{f}_2 & \vec{f}_3 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} \quad (24)$$

式中, \vec{b}_1, \vec{b}_2 和 \vec{b}_3 表示在新相坐标系中选择的向量; \vec{f}_1, \vec{f}_2 和 \vec{f}_3 为对应的在母相坐标系中选取的 3 个向量; 矩阵中的长竖线强调矢量是以列向量形式出现. 求解式 (24) 可得

表 2 立方系 N-W 关系的 12 个独立变体之间位向差

Table 2 The misorientation between different variants with N-W orientation relationship for cubic systems

Variant	Orientation relationship	Rotation angle/axis between V_1 and V_i
V_1		—
V_2	$(111)_f // (011)_b$	$60.0000^\circ / [0 \ \overline{0.7071} \ \overline{0.7071}]_b$
V_3		$60.0000^\circ / [0 \ 0.7071 \ 0.7071]_b$
V_4		$19.4712^\circ / [1.0000 \ 0 \ 0]_b$
V_5	$(\bar{1}11)_f // (011)_b$	$53.6907^\circ / [\overline{0.2227} \ \overline{0.6973} \ \overline{0.6813}]_b$
V_6		$53.6907^\circ / [\overline{0.2227} \ 0.6973 \ 0.6813]_b$
V_7		$13.7599^\circ / [0.7058 \ \overline{0.7058} \ \overline{0.0601}]_b$
V_8	$(1\bar{1}1)_f // (011)_b$	$53.6907^\circ / [\overline{0.6813} \ 0.2227 \ 0.6973]_b$
V_9		$50.0457^\circ / [\overline{0.6239} \ 0.4705 \ \overline{0.6239}]_b$
V_{10}		$13.7599^\circ / [0.7058 \ 0.7058 \ 0.0601]_b$
V_{11}	$(\bar{1}\bar{1}1)_f // (011)_b$	$50.0457^\circ / [\overline{0.6239} \ \overline{0.4705} \ 0.6239]_b$
V_{12}		$53.6907^\circ / [\overline{0.6813} \ 0.2227 \ \overline{0.6973}]_b$

$$C = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (25)$$

下面以初始 N-W 关系^[9]下选定的新相作为参考变体, 计算其它变体与该参考变体之间的位向差. 根据初始位向关系, 首先选取公用直角坐标系: $\vec{x} // [2\bar{1}\bar{1}]_f // [0\bar{1}1]_b$, $\vec{y} // [01\bar{1}]_f // [100]_b$, $\vec{z} // (111)_f // (011)_b$. 在该公用坐标系下, 式 (24) 中三对相关矢量分别表示为

$$\left\{ \begin{array}{l} S_f = a_f \begin{bmatrix} 0.6124 & 0.6124 & 0.4082 \\ 0.3536 & -0.3536 & 0 \\ 0 & 0 & -0.5774 \end{bmatrix} \\ S_b = a_b \begin{bmatrix} 0.7071 & 0.7070 & 0.7071 \\ 0.5000 & -0.5000 & 0 \\ 0 & 0 & -0.7071 \end{bmatrix} \end{array} \right. \quad (26)$$

因为文献 [9] 计算的位向关系是有理 N-W 位向关系, 所以根据该有理位向计算得到的相变矩阵就是实际相变矩阵 A . 结合式 (4a) 并带入晶格常数, 可求解出从母相晶体坐标系到公用坐标系转换矩阵 Q_{of} 与相变矩阵 A , 它们分别为

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{of} = \begin{bmatrix} 0.3015 & -0.1507 & -0.1507 \\ 0 & 0.2611 & -0.2611 \\ 0.2132 & 0.2132 & 0.2132 \end{bmatrix} \\ A = \begin{bmatrix} 0.9206 & 0 & -0.3255 \\ 0 & 1.1275 & 0 \\ 0 & 0 & 0.9765 \end{bmatrix} \end{array} \right. \quad (27)$$

由于母相晶体为 fcc 点阵, 其旋转操作可由表 1 中前 24 个编号所对应的旋转操作符号表示. 这里选择母相旋转操作矩阵 U_2 对应 $C_{31}^+(i=2)$ 为例进行下一步计算. 将 U_2 与上面获得的 C , Q_{of} 与 A 的值带入式 (19a) 就可以计算出参考变体到第 2 个变体之间的位向差矩阵为

$$R_2 = \begin{bmatrix} -0.5000 & 0.6124 & -0.6124 \\ -0.6124 & 0.2500 & 0.7500 \\ 0.6124 & 0.7500 & 0.2500 \end{bmatrix} \quad (28)$$

由于新相与母相都是立方晶系, 因此新相与母相具有相同的旋转对称操作矩阵, 即 $(U_b)_j = (U_f)_i$ ($i, j=1, \dots, 24$), 如表 1 所示, 也就是说参考变体到第 2 个变体之间的转动对应 24 个旋转矩阵, 即 $(U_b)_j R_2$ ($j=1, \dots, 24$), 这 24 个转动中旋转角最小的矩阵就表示了参考变体到第 2 个变体之间的位向差矩阵.

同理, 当 $i=3, \dots, 24$ 时, 只需将相应的旋转操作矩阵 $(U_f)_i$ 带入式 (19a), 就可以求解出参考变体到其它变体对应的旋转矩阵 R_i , 最后根据 $(U_b)_j R_i$ 求解出最小轴角对的矩阵. 从表面看应该得到 24 个变体, 但在 N-W 关系下独立变体数仅为 12 个, 下节将对不同位向关系下独立变体数目进一步进行讨论. 该 N-W 位向关系下参考变体到其它 11 个变体的位向差用轴角对形式表示结果见表 2, 与文献 [9] 结果完全吻合.

3 讨论

3.1 关于独立变体数目的讨论

虽然变体的出现是由于母相晶体的对称性导致的, 但是独立的变体数目还与新相的对称性有关. 在给定位向关系条件下, 母相和新相点群可以存在相同对称操作 (包含反演), 这些操作构成的群称为交群 (intersection group), 若同时对母相和新相施加交群中的对称操作不会产生新

的变体. Cahn 和 Kalonji^[37] 以及 Cayron 等^[15,16] 曾经在晶体点群基础上讨论了独立存在的变体数目, 分析结果表明独立变体数 r 与晶体学点群之间的关系^[15,16,37] 为

$$r = r_p / r_i \quad (29)$$

式中, r_p 和 r_i 分别表示母相点群的阶和交群的阶.

下面运用式 (29) 对 fcc/bcc 体系的独立变体数进行讨论. 对于给定位向关系, 通过两相的极射投影图可以很方便地确定两相的交群. 如果两相位向关系为 N-W 位向关系, 在该位向关系下两相的低指数方向的极射投影图如图 2a 所示. 从图 2a 可以看出, 除了恒等操作 E 和反演操作 I 外, 两相均存在关于 $(01\bar{1})_f$ 的镜面对称, 该对称操作符号为 σ_{df} . 因为群具有封闭性, 由表 1 可知, 镜面 σ_{df} 与反演 I 组合增殖产生 $[01\bar{1}]_f$ 方向的二次轴, 其对称操作符号为 C_{2f} . 因此在 2.2 节所选择的 N-W 位向关系下交群元素为 E, I, C_{2f} , σ_{df} , 该交群的阶为 4. 从表 1 可知立方系点群阶数为 48, 故由式 (29) 可得 $r=48/4=12$, 也就是说, N-W 位向关系下独立变体数为 12 个. 若将图 2a 绕着密排面法线顺时针旋转 5.26° , 可以得到如图 2b 所示的 K-S 位向关系: $(111)_f // (011)_b$, $[10\bar{1}]_f // [1\bar{1}1]_b$. 从图 2b 可以看出, 经过上述旋转后, 原 N-W 位向关系下两相共有的对称操作 σ_{df} 消失, 从而导致了交群元素减少为 E, I, 该交群的阶也减少为 2, $r=48/2=24$. 当位向关系为 Bain 位向关系: $(100)_f // (100)_b$, $[001]_f // [011]_b$ 时, 该位向关系下两相的低指数方向的极射投影图如图 2c 所示, 从图中可以看出, 除了 E 和 I 外, 两相还关于 $(001)_f$, $(0\bar{1}1)_f$, $(0\bar{1}0)_f$, $(011)_f$ 镜面对称, 其对应的符号分别为 σ_z , σ_{df} , σ_y , σ_{dd} , 它们分别与反演操作 I 组合增殖产生 C_{2z} , C_{2f} , C_{2y} , C_{2d} 共 4 个二次轴. 此外, 极图中心所在的轴 $[100]_f$ 为一个 2 次轴, 其与反演操作 I 组合增殖产生 (100) 镜面 σ_x ; 同时 C_{2x} 又可以等价生成 2 个 4 次轴, 即 C_{4x}^+ , C_{4x}^- , 它们与反演操作 I 组合增殖分别产生 S_{4x}^- , S_{4x}^+ , 因此该 Bain 位向关系下交群的阶为 16, $r=48/16=3$. 一旦位向关系稍微偏离 N-W, Bain 位向关系, 交群元素将减少, 最终独立变体数目等价于 K-S 位向关系时对应的变体数, 因此一般钢中具有无理位向关系的马氏体通常有 24 个变体.

3.2 相变矩阵、相关矩阵及位向关系矩阵的相互联系

本文在 1.1 节讨论了如何计算相变矩阵. 对于立方系, 也可以从相变矩阵出发方便地求解两相位向关系矩阵. 下面仍以 fcc→bcc 系统为例进行进一步讨论, 式 (4a) 中 Q_{op} 和式 (7) 中的 Q_{on} 在该 fcc→bcc 系统下分别表示为 Q_{of} 和 Q_{ob} . 若去除晶格常数的影响, 可以得到立方晶体基矢到公用坐标系的旋转矩阵, 即

$$\begin{cases} \bar{Q}_{of} = Q_{of}/a_f \\ \bar{Q}_{ob} = Q_{ob}/a_b \end{cases} \quad (30)$$

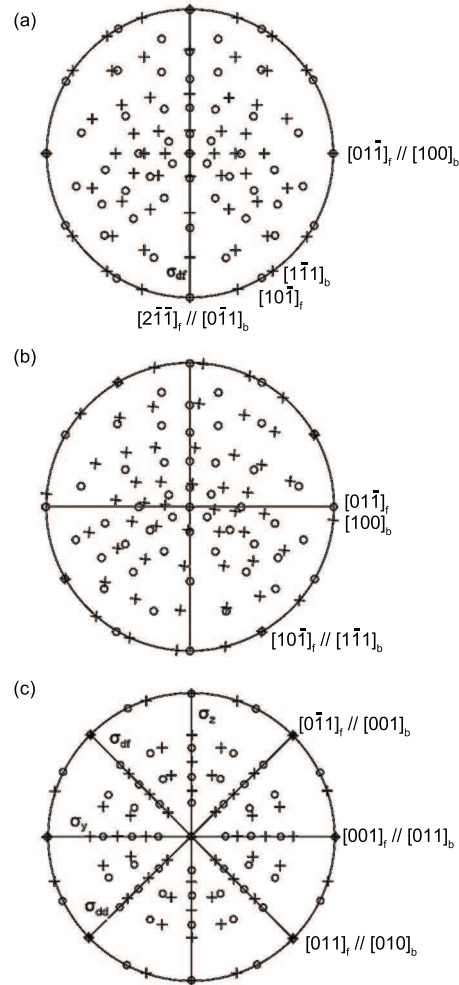


图 2 立方系在 N-W 关系和 K-S 关系下 $(111)_f // (011)_b$ 极图及在 Bain 位向关系下 $(100)_f // (100)_b$ 极图

Fig.2 Superimposed $(111)_f // (011)_b$ stereographic projections with N-W OR (a), K-S OR (b), and $(100)_f // (100)_b$ with Bain OR (c) (open circles and crosses denote the projections of low index directions of fcc and bcc crystals, respectively)

也就是说 $(\bar{Q}_{of})I_f$ 和 $(\bar{Q}_{ob})I_b$ 的列向量分别为 fcc 的基矢 $\langle 100 \rangle_f$ 和 bcc 的基矢 $\langle 100 \rangle_b$ 在公用坐标系中以单位矢量的表示. 反之, $(\bar{Q}_{of})^{-1}I_f$ 和 $(\bar{Q}_{ob})^{-1}I_b$ 的列向量则分别为公用坐标系基矢 $\langle 100 \rangle$ 在 fcc 和 bcc 晶体坐标系下以单位矢量的表示, 换句话说, $(\bar{Q}_{of})^{-1}$ 的列向量平行于 $(\bar{Q}_{ob})^{-1}$ 的列向量, 它们之间应该由位向关系矩阵 M 联系

$$(\bar{Q}_{ob})^{-1} = M(\bar{Q}_{of})^{-1} \quad (31)$$

从式 (31) 可以解出

$$M = \bar{Q}_{ob}^{-1}\bar{Q}_{of} \quad (32)$$

式 (7), (30) 和 (32) 联立求解可以得到 M 的表达式为

$$M = CQ_{\text{of}}^{-1}A^{-1}Q_{\text{of}}/(a_f/a_b) \quad (33)$$

如果母相晶体进行了旋转操作 $(U_f)_i (i=1, \dots, 24)$, 则第 i 个变体矢量与母相矢量之间的相关矩阵 C_i 可由式 (2) 和 (9) 联立计算得到, 其与初始相关矩阵 C 通过下式联系:

$$C_i = C(U_f)_i^{-1} \quad (34)$$

与式 (33) 类似, 第 i 个变体与母相的位向关系矩阵可以表示为

$$M_i = C_i Q_{\text{of}}^{-1} A_i^{-1} Q_{\text{of}} / (a_f/a_b) \quad (35)$$

将式 (34) 中的 C_i 以及由式 (12) 和 (14) 联立计算获得的 A_i 带入上式, 可以推导出 M_i 与 M 具有如下简单关系:

$$M_i = M(U_f)_i^{-1} \quad (36)$$

上式表明第 i 个变体与母相之间的位向关系矩阵可以通过参考变体对应的位向关系矩阵直接计算得到. 若重新组合式 (19a) 可以得到

$$R_i = (CQ_{\text{of}}^{-1}A^{-1}Q_{\text{of}})(U_f)_i^{-1}(CQ_{\text{of}}^{-1}A^{-1}Q_{\text{of}})^{-1} \quad (37)$$

将式 (37) 与式 (33) 对比可知

$$R_i = M(U_f)_i^{-1}M^{-1} \quad (38)$$

式 (38) 也说明, 从相变矩阵求解得到的参考变体与母相的位向关系矩阵出发, 结合对称操作同样也可以求解出变体间的位向差.

从式 (38) 可以发现, R_i 是通过以 M 作为坐标变换矩阵的相似变换与 $(U_f)_i^{-1}$ 相联系, 那么位向差 R_i 中的转角与位向关系矩阵 M 无关. 因为相似变换不改变旋转角度的绝对值, 所以变体位向差矩阵 R_i 与 $(U_f)_i$ 的旋转角度绝对值是相等的, 也就是说, 式 (22) 求解得到的转角实际上与位向关系无关. 但是位向关系影响了相似变换中的坐标变换, 因而影响了转轴的表示, 换句话说, 位向关系不同的结果是使转轴发生了改变. 由于新相的对称性 $(U_b)_j$, 通过 1.2 节的 $(U_b)_j R_i$ 这一步计算使得最后转角因位向关系不同而有差异, 这也是为什么对于给定相变体系, 不同位向关系下计算得到的变体间位向差的转角不同的原因^[8,9].

上面分别介绍和讨论了相变矩阵 A 、相关矩阵 C 和位向关系矩阵 M 的求解方法. 不同的研究者对 A 、 C 和 M 有时可能会采用不同的名词, 但是其定义和应用应该是一致的. 对这 3 个矩阵定义的正确理解是进行相变晶体学相关计算的基础, 因此下面对计算过程中需要注意的概念进行强调说明. 矩阵 C 联系的是相关矢量, 它们均应表达在相关矢量各自的晶体学坐标系下, 不过这些矢量没有

考虑两相晶格常数的影响, 只是简单用晶体本身的 Miller 指数表示. 与 C 相同, 位向关系矩阵 M 联系的矢量也是分别来自母相和新相晶体坐标系, 但是 M 联系的矢量是互相平行的单位矢量, 这里只考虑平行关系, 各矢量不一定是相关矢量. 与 C 和 M 不同, 通过 A 联系的相关矢量必须表示在公用坐标系中, 它反映了相关矢量的长度和角度的实际改变, 这些矢量需要带入晶格常数进行计算. 从第 1 节的描述可知, 若两相位向关系 M 相同, 一旦相关关系 C 改变, A 就会不同; 反过来说, 如果给定相变系统, 一旦相关关系 C 确定, A 由 M 唯一确定.

4 结论

本文介绍了从母相和新相相关关系和位向关系出发计算正空间相变矩阵的方法. 在相变矩阵精确求解的基础上, 结合母相的晶体学对称性, 详细阐述了如何从相变出发求解不同变体之间的位向差. 建立了相变与变体位向差的关系, 并讨论了位向关系与变体间位向差的联系. 结果表明, 不考虑新相对称性之前, 同一相变系统新相变体之间的旋转角与位向关系无关, 位向关系只影响旋转轴的代表; 考虑了新相对称性后, 不同位向关系才导致了新相变体之间的最小旋转角不同.

本文以 fcc→bcc 系统中 N-W 位向关系为例对变体间位向差进行了计算, 计算结果与前人单纯从位向关系出发求解获得的结果一致, 并进一步讨论了立方晶系中相变矩阵与位向关系矩阵之间的相互转换关系, 运用点群理论对立方系常见的 N-W, K-S, Bain 位向关系下可能存在的独立变体数目进行了具体分析. 还讨论了相关矩阵、相变矩阵及位向关系矩阵的意义和相互联系, 这些分析有助于理清不同矩阵之间的关系. 本文方法对于理解和定量计算具有无理位向关系的相变系统尤为方便, 将有助于解释变体位向差的精确结果.

感谢博士生顾新福在论文准备过程中参与的积极讨论, 并给出启发性建议.

参考文献

- [1] Furuhashi T, Maki T. *Mater Sci Eng*, 2001; A312: 145
- [2] Gey N, Humbert M, Gautier E, Bechade J L. *J Nucl Mater*, 2004; 328: 137
- [3] Glavicic M G, Kobryn P A, Semiatin S L. *Mater Sci Eng*, 2004; A385: 372
- [4] Stanford N, Bate P S. *Acta Mater*, 2004; 52: 5215
- [5] Gourgues A F, Flower H M, Lindley T C. *Mater Sci Technol*, 2000; 16: 26
- [6] Guo Z, Morris Jr J W. *Scr Mater*, 2005; 53: 933
- [7] Morito S, Huang X, Furuhashi T, Maki T, Hansen N. *Acta Mater*, 2006; 54: 5323
- [8] Kitahara H, Ueji R, Tsuji N, Minamino Y. *Acta Mater*, 2006; 54: 1279
- [9] Kitahara H, Ueji R, Ueda M. *Mater Charact*, 2005; 54: 378
- [10] Humbert M, Wagner F, Moustahfid H, Esling C. *J Appl*

- Crystallogr, 1995; 28: 571
- [11] Gey N, Humbert M. *J Mater Sci*, 2003; 38: 1289
- [12] Glavicic M G, Kobryn P A, Bieler T R, Semiatin S L. *Mater Sci Eng*, 2003; A346: 50
- [13] Glavicic M G, Kobryn P A, Bieler T R, Semiatin S L. *Mater Sci Eng*, 2003; A351: 258
- [14] Karthikeyan T, Saroja S, Vijayalakshmi M. *Scr Mater*, 2006; 55: 771
- [15] Cayron C, Artaud B, Briottet L. *Mater Charact*, 2006; 57: 386
- [16] Cayron C. *Acta Crystallogr Sect*, 2006; 62A: 21
- [17] Morito S, Tanaka H, Furuhashi T, Maki T. In: Sakata T eds, *The Fourth International Conference on Recrystallization and Related Phenomena*, Japan: The Japan Institute of Metals, 1999: 295
- [18] Morito S, Tanaka H, Konishi R, Furuhashi T, Maki T. *Acta Mater*, 2003; 51: 1789
- [19] Zhang W Z, Purdy G R. *Acta Metall*, 1993; 41: 543
- [20] Ye F, Zhang W Z, Qiu D. *Acta Mater*, 2004; 52: 2449
- [21] Qiu D, Zhang W Z. In: Johnson W C, Howe J M eds, *Proceeding of an International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials*, Phenix: Warrendale, 2005: 123
- [22] Wayman C M. *Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations*. New York: Macmillan, 1964: 134
- [23] Nolze G. *Cryst Res Technol*, 2008; 43: 61
- [24] Bowles J S, Mackenzie J K. *Acta Metall*, 1954; 2: 129
- [25] Wechsler M S, Lieberman D S, Read T A. *Trans AIME*, 1953; 197: 1503
- [26] Bollmann W. *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Berlin: Springer, 1970: 254
- [27] Zhang W Z, Purdy G R. *Philos Mag*, 1993; 68A: 279
- [28] Zhang W Z, Weatherly G C. *Prog Mater Sci*, 2005; 50: 181
- [29] Qiu D, Zhang W Z. *Philos Mag*, 2003; 83A: 3093
- [30] Wu J, Zhang W Z, Gu X F. *Acta Mater*, 2009; 57: 635
- [31] Zhang W Z, Purdy G R. *Philos Mag*, 1993; 68A: 291
- [32] Bollmann W. *Crystal Lattices, Interfaces, Matrices*. Geneva: Bollmann, 1982: 360
- [33] Christian J W. *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*. 3rd Ed., Oxford: Pergamon Press, 2002: 586
- [34] Altmann S L, Bradley C J. *Philos Trans R Soc*, 1963; 255A: 199
- [35] Frank F C. *Metall Mater Trans*, 1988; 19A: 403
- [36] Bradley C J, Cracknell A P. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Oxford: Clarendon Press, 1972: 37
- [37] Cahn J W, Kalonji G M. In: Aaronson H I eds, *Proceedings of an International Conference on Solid-Solid Phase Transformations*, Pittsburgh: AIME Press, 1982: 3