

Thermoelastizität und Hysterese der martensitischen Umwandlungen von Formgedächtnislegierungen

Teil III. Besonderheiten des Hystereseverhaltens

<http://materialforschungsservice-dr-prieb.de>

V. Prieb

TU-Berlin, Deutschland

S.D. Prokoschkin

Moskauer Technologische Universität, Moskau, Rußland

G.G. Zak und G.S. Zatulskij

Nationale Technische Universität der Ukraine, Kiew, Ukraine

S.V. Shchukin

St.-Petersburger Technische Universität, St.-Petersburg, Rußland

Zusammenfassung: Die Besonderheiten der thermischen und ferroelastischen Hysterese, die während der partiellen Zyklen und nach der zyklischen ferroelastischen Verformung entstehen, wurden mit Hilfe von Kalorimetrie und Zug-Druck-Versuchen auf den Einkristallen von verschiedenen Formgedächtnislegierungen untersucht.

Das Gedächtnis an die Umkehrpunkte während der nicht kompletten Zyklen der thermoinduzierten, spannungsfreien martensitischen Umwandlungen (als SMART-Effekt bekannt), aber auch während der ferroelastischen Verformung der Formgedächtniseinkristalle wurde festgestellt.

Die Verschiebung der Rückumwandlungstemperaturen der vorher einer ferroelastischen zyklischen Verformung untergezogenen Einkristallproben bei ihrer ersten spannungsfreien Erwärmung (als Hystereseverbreitung bekannt) wurde gefunden.

Die Degradierung der ferroelastischen Hysterese bis zu einer der Elastizität des Martensits entsprechenden Linie während der Verformung mit spiralförmig abnehmender Verformungsamplitude, ebenso wie die Verletzung der Kongruenz von inneren Hysterese Schleifen wurden festgestellt.

Das allgemeine Verhalten von inneren Trajektorien, das für die Simulation des Hystereseverhaltens und das Modellieren von Formgedächtniseigenschaften notwendig ist, wurden aufgrund der experimentellen Untersuchungen zusammengefaßt.

1. Einführung

Das spezifische mechanische Verhalten von Formgedächtnislegierungen ist mit der reversiblen Formänderung verbunden, die durch die ebenso kristallographisch reversiblen thermoelastischen martensitischen Umwandlungen verursacht werden. Von der anderen Seite sind sowohl die Umwandlungen selbst, als auch das mechanische Verhalten in thermodynamischen Sinne irreversibel, denn sie werden durch die die Hysterese verursachte Energiedissipation begleitet. Das Hystereseverhalten wurde in Teilen I und II im Detail diskutiert. Die Untersuchung von irreversiblen Prozessen während der Umwandlungs- oder Verformungszyklen sind von einer großen Bedeutung nicht nur für die praktischen Anwendungen von Formgedächtnislegierungen - denn sie spielen die entscheidende Rolle bei der Degradierung der Formgedächtniseigenschaften, bei der sogenannte Phasenfestigkeit (Bildung von irreversiblen Defekten an den Phasengrenzen sogar während der

spannungsfreien Umwandlungszyklen), bei dem Training zum Zwei-Weg-Effekt usw. - sondern auch für grundsätzliches Verständnis von Mechanismen der die Hysterese verursachten Energie-dissipation. Die Erforschung von irreversiblen Ereignissen und ihrer Rolle bei den Formgedächtniseigenschaften hat allerdings sogar in den experimentellen Arbeiten mehr einen episodischen Charakter, geschweige denn in den theoretischen.

Dieser dritte Teil unserer Arbeit bezweckt die experimentelle Untersuchung von Besonderheiten der ferroelastischen Hysterese und irreversiblen Erscheinungen während sowohl der ferroelastischen Verformungszyklen, als auch der spannungsfreien Umwandlungszyklen.

2. Legierungen und experimentelle Prozeduren

Die nach der in den Teilen I und II beschriebenen Methodik vorbereiteten Proben von untersuchten Legierungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Zusammensetzung (at%), Orientierung und Umwandlungstemperaturen von Proben

Nr.	Cu	Al	Zn	Mn	Ni	Ti	$[hkl]_{B2}$	M_s	M_f	A_s	A_f
1	68.8	15.2	16.6	--	--	--	111	324.1	308.0	312.0	328.1
2	68.6	20.7	--	10.7	--	--	110	300.0	287.0	308.0	322.0
3	70.7	24.9	--	4.4	--	--	110	331.0	326.0	340.0	370.0
4	70.6	24.7	--	--	4.7	--	110	382.6	376.1	384.1	389.8
5	--	--	--	--	50.0	50.0	---	382.5	376.5	381.0	386.5

Das Versuchsverfahren ist ebenso in Teilen I und II zu finden.

3. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

3.1 Das ferroelastische Verhalten

Die auf der Probe 3 aufgenommene ferroelastische Hysterese (Abb. 1a) weist die im Teil II beschriebenen Merkmale auf, während die auf der Probe 4 aufgenommene Hysterese zusätzlich

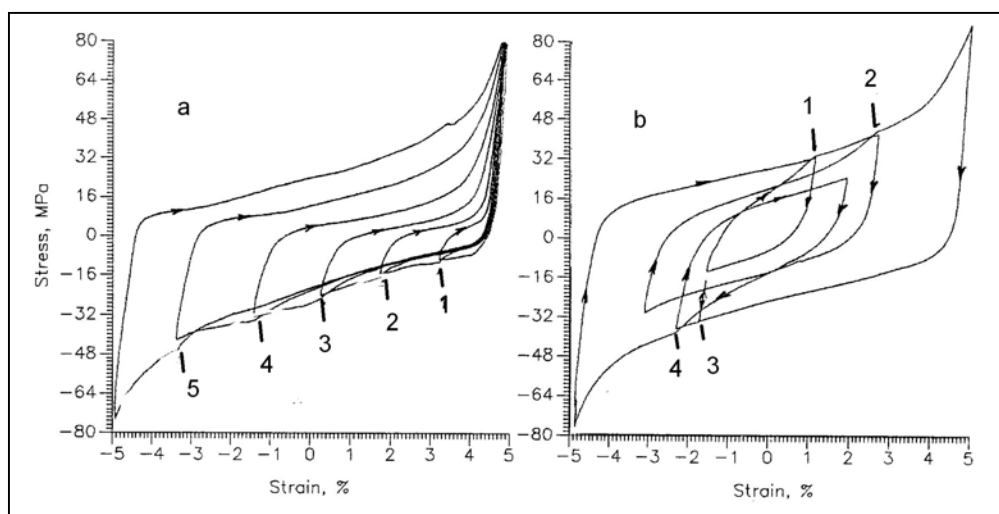


Abb. 1 Partiellen Zyklen von der Druckseite (a) und nach komplexen Schemata (b). Probe 3

durch das Vorhandensein der zwischen zwei waagerechten, durch die Zug- und Druck-Fließgrenzen ($\sigma_F^Z = -\sigma_F^D = \sigma_0$) durchgezogenen Linien eingeschränkten, latenten Hysterese charakterisiert wird (Abb. 2 a).

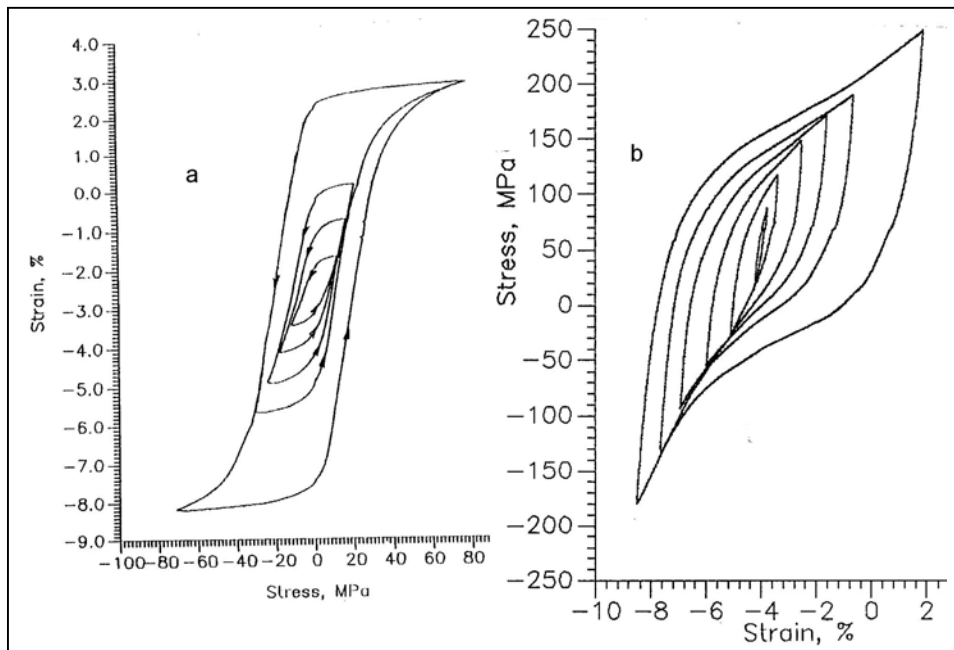


Abb. 2 Partielle Zyklen mit spiralförmig abnehmender Amplitude: Probe 2 (a) und 4 (b)

Tabelle 2 Parameter der Proben und der ferroelastischen Hysterese

Nr.	ε_f	$\Delta\sigma, MPa$	$k_{\sigma}^f, \frac{kJ}{kg}$	$w_D^f, \frac{J}{kg}$
1	0.027	50.0	231.3	168.6
2	0.106	40.0	47.1	530.0
3	0.910	45.0	61.9	511.9
4	0.110	155.0(30)*	142.1	2131.3(412.5) *

*Die latente Hysterese ist in Klammern gezeigt worden

Die der latenten Hysterese entsprechende dissipierte Energie wird durch die lineare Abhängigkeit von der ferroelastische Verformung beschrieben (Teil II, Gleichung 4). Ansonsten sind die grundsätzlichen Besonderheiten der Hysterese für alle in der Tabelle 2 dargestellten Formgedächtniseinkristalle gleich. Diese Besonderheiten wurden auch zusätzlich durch die nach den verkomplizierten Schemata durchgeführten partiellen Zyklen untersucht.

3.1.1 Gedächtnis der inneren Trajektorien an die Rückkehrpunkte

Der zum Teil aus der Literatur bekannte Effekt (Return point memory) wird in allen untersuchten Legierungen mit der großen Hysterese in der verschiedenen, von der Versuchsart abhängigen Form beobachtet. Die durch die partiellen Zyklen mit der angefangen von einem elastischen Ast

zunehmenden Verformungsamplitude aufgenommenen Haupthystereseschleifen (Abb. 1 a) weisen zwei parallele Fließlinien auf: eine äußere durch die Rückkehrpunkte jedes partiellen Zyklus durchgeschlagene Fließlinie, die durch die ersten Durchgangstrajektorien gebildet wird, und eine innere, die durch die Nachfolgertrajektorien gebildet wird. Dies entsteht dadurch, daß die Fließgrenze des Erstläufers in jedem Zyklus größer, als die Fließgrenze des zweiten Nachläufers und aller nachfolgenden Zyklen ist.

Der erste Gang der ferroelastischen Verformung muß also den größeren Widerstand überwinden, als seine Nachfolger. Die Energiedifferenz zwischen diesen zwei Linien beträgt ca. 10%. Das Gedächtnis an die Rückkehrpunkte besteht dabei darin, daß die Spannung an der Fließlinie in einem nachfolgenden Zyklus bei der Annäherung zu dem Rückkehrpunkt (der Punkt der Ausfahrt von der Haupthystereseschleife in die Hysterese hinein) seines unmittelbaren Vorgängers rasch zunimmt und genau an diesem Punkt zu der äußeren Fließlinie übergeht. Der Rückkehrpunkt des bevorstehenden Zyklus wird dabei durch einen Knickpunkt auf der Trajektorie des nachfolgenden Zyklus sichtbar gemacht. Der Effekt ist ähnlich den nicht-linearen Effekten an den Rändern der Haupthystereseschleife.

Den Effekt kann man noch deutlicher in einem partiellen Zyklus beobachten, in dem der Umlauf der Haupthystereseschleife an einer Stelle $(\sigma_0^i, \varepsilon_0^i)$ unterbrochen wird, und eine innere Hystereseschleife aufgenommen wird (Abb. 1b, Punkt 1). Die innere Hystereseschleife schließt sich dabei immer an diesen Rückkehrpunkt, ohne ihren eigenen elastischen Ast jemals zu überqueren. Falls der innere Zyklus genau von demselben Punkt und mit dergleichen Verformungsamplitude mehrmals wiederholt wird, reproduziert sich die gleiche innere Hystereseschleife ganz genau. Wenn ein anderer partieller Zyklus an einer anderen Stelle (Abb. 1 b, Punkt 2) anfängt und eine innere Schleife mit der größeren Verformungsamplitude umläuft, reagiert die innere Trajektorie auf den vorigen Rückkehrpunkt nicht mehr und nähert sich asymptotisch an den eigenen elastischen Ast bis ihr eigener Ausgangspunkt erreicht wird. Danach läuft die Verformung wieder der Haupthystereseschleife entlang.

3.1.2 Verletzung der Kongruenz und Degradierung von inneren Hystereseschleifen

Die Kongruenz der inneren Hystereseschleifen miteinander und mit der Haupthystereseschleife wurde in Teil II als die Gleichwertigkeit ihrer Ferroelastizitätskoeffizienten (k_{σ}^f) definiert. Das gerade geschilderte Gedächtnis an die Rückkehrpunkte, das durch die Zunahme des Ferroelastizitätskoeffizienten bis zu dem Wert des Elastizitätsmoduls in der Nähe vom Rückkehrpunkt zustandekommt, stellt eine Verletzung der Kongruenz bei den kleinen Verformungsamplituden dar. Dies ist bei den partiellen Zyklen mit spiralförmig abnehmender Verformungsamplitude (Abb. 2 a, b) besonders deutlich zu sehen. Im Endeffekt degradiert die Hysterese zu einer beiden elastischen Ästen parallelen Linie und der Ferroelastizitätskoeffizient verwandelt sich in den Elastizitätsmodul des Martensits.

All diese Beobachtungen widersprechen grundsätzlich den in [1] gewonnenen experimentellen Ergebnissen und theoretischen Darstellungen, in denen die innere Fließlinie den elastischen Ast in demselben partiellen Zyklus schneiden kann, und die Hystereseschleifen bei spiralförmig abnehmender Verformungsamplitude zu einer waagerechten Fließlinie degradiert. Von der anderen Seite stimmen unsere Beobachtungen mit allen vorigen Ergebnissen überein, die für das Hystereseverhalten veröffentlicht und in [2] kurzgefaßt wurden.

3.2.3 Gedächtnis an die Rückkehrpunkte im Falle der spannungsfreien Umwandlung

Das Gedächtnis an die Rückkehrpunkte wird auch während der thermoinduzierten spannungsfreien martensitischen Umwandlungen festgestellt. Die partiellen Zyklen Probe 2 nach dem Schema: die Erwärmung in das Temperaturintervall der Rückumwandlung bis zu der jedesmal zu-

nehmenden Temperatur $T_i = A_s + i \cdot 5K$, wobei $i=1, 2, 3, 4$ - die Zyklusnummer ist, und die nachfolgende Abkühlung bis zur in jedem Zyklus gleichen Temperatur $T < M_f$.

Nach dem letzten partiellen Zyklus ist die kalorimetrische Kurve der kompletten martensitischen Rückumwandlung aufgenommen (Abb. 3), auf der vier Maxima an der den partiellen Zyklen entsprechenden Rückkehrpunkten deutlich zu sehen sind. Die integrierte Umwandlungswärme von diesen vier Maxima ist dabei gleich der ursprünglichen durch ein Maximum dargestellten Umwandlungswärme. Das heißt, dass dieselbe martensitische Umwandlung, aber mit einer anderen "schrittartigen" Kinetik stattfindet.

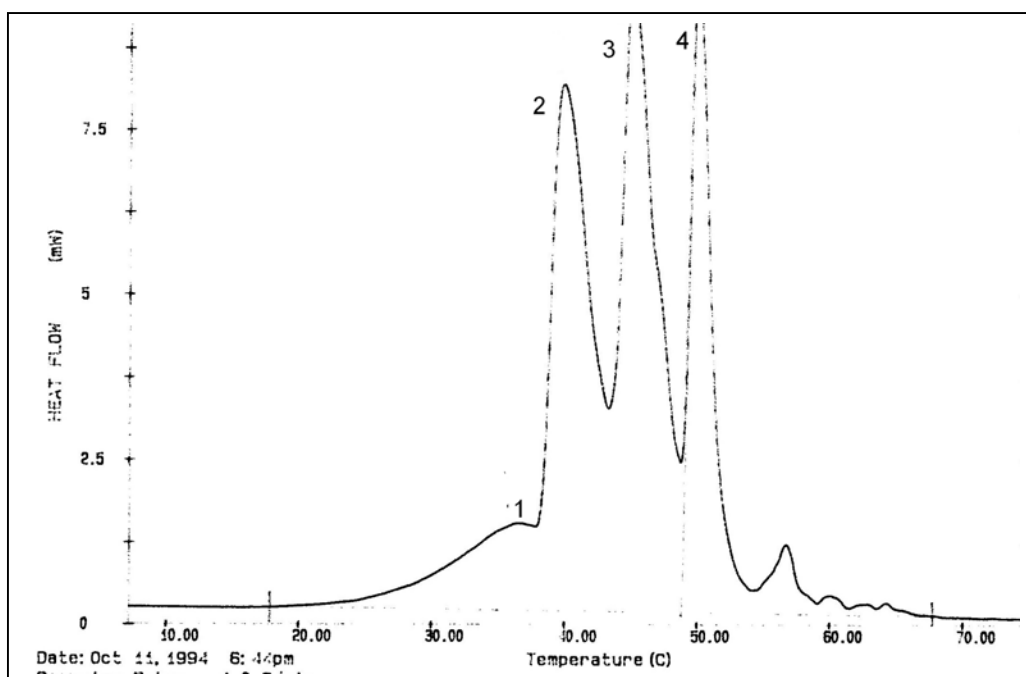


Abb. 3 Rückumwandlung der Probe 2 nach den in Punkten 1-4 abgebrochenen Zyklen.

Bei der nachkommenden Abkühlung und Erwärmung enthalten die kalorimetrischen Kurven nur ein einziges Maximum und keine Hinweise auf diese Rückkehrpunkte. Dergleiche Effekt findet auch auf der Einkristallprobe 4 statt und entfällt auf den Proben mit der kleinen ferroelastischen Hysterese. Derartige Effekt wurde auf den NiTi-Mehrkristallproben auch kalorimetrisch beobachtet und mit den Kristallengrenzen und Versetzungen in Verbindung gesetzt [3].

Unsere auf den Einkristallen gewonnenen Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Effekt nicht mit den Kristallengrenzen verbunden ist und nur einmalig bei der nach den partiellen Zyklen ersten Erwärmung entsteht, also durch eine Art von reversiblen Defekten im Vergleich zu Versetzungen verursacht wird. Nach den partiellen Zyklen der Hinumwandlung ist kein Gedächtnis auf die Rückkehrpunkte bei der nachfolgenden Hinumwandlung festgestellt worden.

3.2.4 Stabilisierung des Martensits durch die ferroelastische Verformung

Der Stabilisierungseffekt ist während der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der ferroelastischen Hysterese festgestellt worden. Die ferroelastischen Hystereseschleifen für Probe 2 mit der A_f -Temperatur unter $325 K$ weisen keine bedeutende Form- und Größenänderung bei dem Temperaturdurchgang von $T \ll M_f$ zu $T = A_f + 100K$ auf, wobei bei jeder neuen Temperaturerhöhung die Probe zuerst entlastet wurde.

Die aus der ferroelastisch verformten Probe ausgeschnittenen Monodomänen des Martensits wandeln sich bei den erhöhten Temperaturen in den Austenit um, wie die kalorimetrischen Diagrammen zeigen (Abb. 4). Die Umwandlungstemperaturen der nachfolgenden Hin- und Rückumwandlungen entsprechen wiederum den Umwandlungstemperaturen der unverformten Ausgangsproben. Also ist der Effekt auch einmalig.

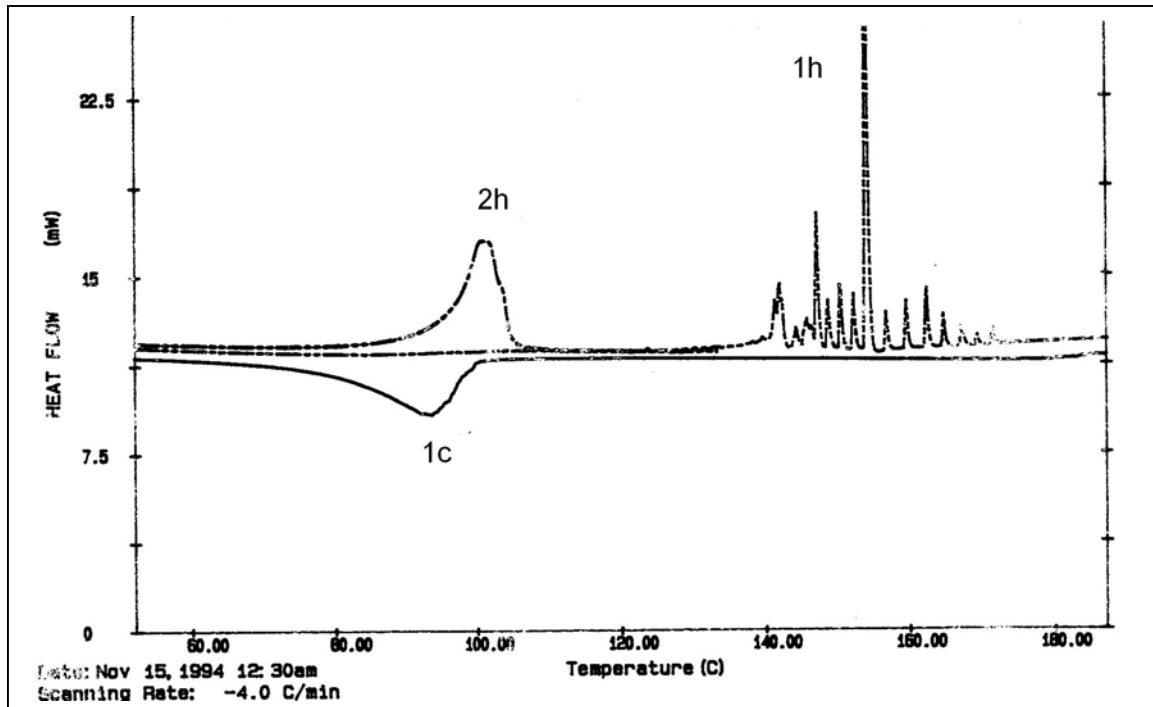


Abb. 4 Erste (1h) und zweite (2h) Erwärmung und erste (1c) Abkühlung der Probe 4 nach ihrer ferroelastischen Verformung

Den Maximaleffekt weisen die *Cu-Al-Ni* und *Cu-Al-Mn* Einkristalle auf, in denen sich die grobförmige Martensitkristalle während der thermoinduzierten Umwandlung bilden. In *Cu-Al-Zn* Einkristallen wird der Effekt nur bei einer ungünstigen Orientierung (Probe 1) beobachtet. Dies weist auf die entscheidende Rolle des Zusammenwirkens zwischen unterschiedlichen Martensitvarianten während der ferroelastischen Verformungszyklen hin, das zu inneren Spannungen in dem Restaustenit führen soll.

Das Niveau der inneren Spannungen kann von den experimentell gemessenen Werten, die

das Clausius-Clapeyron-Verhältnis bestimmen: $\frac{d\sigma_F}{dT} = 2,3 \frac{MPa}{K}$ (von der Temperaturabhängig-

keit der pseudoelastischen Fließgrenze), Δs und ε_M (pseudoelastische martensitische Verformung) ausgehend eingeschätzt werden. Die experimentell gemessene Temperaturverschiebung von 100 kann durch die inneren Spannungen ca. 50 MPa verursacht werden, die immer noch weit von der plastischen Fließgrenze des Austenits und Martensits liegen.

Der hier als "Stabilisierung des Martensits" genannte Effekt wurde bereits an NiTiNb [4] und anderen Mehrkristallen untersucht und als die Hystereseverbreitung bezeichnet. Wie man aus der Abbildung 4 sehen kann, können wir über die Hysteresebreite der $M^+ \leftrightarrow A$ oder $M^- \leftrightarrow A$ nichts schließen, denn die Umwandlungstemperaturen der Hinumwandlung des Austenits in die Monodomäne des Martensits fehlen uns dafür. Die Hysteresese zwischen den nachfolgenden üblichen Hin- und Rückumwandlungen bleibt nach der ferroelastischen Verformung unverändert (Abb. 4, Kurven 1c und 2h).

Literatur:

1. S. Fu, Y. Huo and I. Müller. *Acta Mechanica* 99(1993)1.
2. J.S. Cory and J.L. McNicolson, Jr., *J. Appl. Phys.* 58(1985)3282.
3. G. Airoldi and G. Riva, *Proc. of ESOMAT'89*, edit. by E. Hornbogen, Bochum, 1989, p.305.
4. Cei Wei et al, *Proc. of the Int. Symposium SMM-94, Beijing, China, Sept. 25-28*, ed.. by Chu Younai and Tu Hailing, Beijing, 1994, p. 230 and p. 235.