

Firma "1st Memory Alloys GmbH",
Berlin/Grävenwiesbach, Deutschland

Helge Steckmann

**Thermoelastisches und hysteretisches
Verhalten von einkristallinen Cu-Basis
Formgedächtnislegierungen**

**Autorreferat
der Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor rerum naturalium
Dr. rer. nat.**

Wissenschaftliche Betreuung: Dr. V. Prieb

www.materialforschungsservice-dr-prieb.de

Berlin/Kiew-1996

Allgemeine Charakteristik der Doktorarbeit

Aktualität des Themas.

Die Formgedächtnislegierungen (FGL) gehören zu einer neuen Klasse von Werkstoffen mit besonderen Eigenschaften. Das innovative Potential dieser Legierungen ist noch lange nicht erschöpft. Es ist nicht nur mit den metallkundischen Herstellungsproblemen dieser besonders präzisen Legierungen mit erforderlichen und stabilen Charakteristiken, sondern auch mit dem Mangel von grundlegenden und zuverlässigen experimentellen Ergebnissen verbunden. Dies betrifft, vor allem, die experimentellen Ergebnisse über die Natur der Hysterese und der Thermoelastizität. Außerdem fehlen die sich auf diesen Ergebnissen basierenden, theoretischen Modelle, die die für Anwendung erforderlichen Eigenschaften und das Verhalten von FGS erfolgreich beschreiben und vorhersagen können. Die Situation besteht heute noch, trotz der intensiven Erforschung während des letzten Jahrhundertviertels sowohl der Formgedächtniseigenschaften an sich als auch der diesen Eigenschaften zugrunde liegenden Strukturphänomenen.

Formgedächtniseffekte von Legierungen werden durch die athermen martensitischen Umwandlungen mit der sogenannten thermoelastischen Kinetik verursacht. Die Umwandlungen führen zu der reversiblen Änderung von Legierungseigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Reversibilität besteht darin, daß die thermodynamischen Parameter des Systems nach einem geschlossenen Zyklus zu ihren Ausgangswerten zurückkehren. Der ganze Prozeß ist allerdings irreversibel, denn die thermodynamischen Trajektorien des Systems kommen bei seiner Bewegungen "hin" und "zurück" nicht zusammen und bilden eine Hystereseschleife. Fläche der Hystereseschleife charakterisiert die Reibungsverluste - die in einem Zyklus dissipierte Energie.

Die Umwandlungthermoelastizität offenbart sich als Steigung der Hystereseschleife zu der Achse des externen Parameters. Die Thermoelastizität beschreibenden thermodynamischen Modelle, verbinden sie mit der Wirkung der nicht chemischen treibenden Umwandlungskraft. Die Kraft entsteht vor allem durch die Speicherung im System der elastischen Energie während des Wachstums neuer Phase. Die gespeicherte, elastische Energie widersteht diesem Wachstum und führt zur Abweichung des Systems von dem globalen Gleichgewicht. Die Umwandlungstrajektorie entspricht dabei einer Reihenfolge von lokalen metastabilen Gleichgewichtszuständen.

Derartige Beschreibung im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik schließt die hysteretischen Phänomene nicht ein. Für eine vollständige Beschreibung der Hystereseschleife wird in die Bilanz der treibenden Umwandlungskräften ein dissipativer Term eingeführt, der das thermodynamische Umwandlungsstimu-

lans ebenfalls vermindert. Die Natur sowohl des nicht chemischen als auch des dissipativen Terms ist in Details nicht erforscht und wird lediglich in allgemeinem diskutiert. Man geht allerdings apriori davon aus, daß die beiden von einander unabhängig sind.

Von der anderen Seite, wurde es bei manchen, immer noch seltenen, experimentellen Untersuchungen über das Hystereseinnere der thermoelastischen martensitischen Umwandlungen durch die partiellen Zyklen festgestellt, daß sowohl die nicht chemische, als auch die dissipative treibende Kraft eine lineare Abhängigkeit von der Phasenfraktion des Martensits erweist. Davon ausgehend kann man schließen, daß die beiden von der gleichen Natur sind und, offensichtlich, mit der Verteilung der elastischen Energie - ihrer Speicherung und Dissipation - während der martensitischen Hin- und Rückumwandlung verbunden sind.

Die Frage über die Natur der Thermoelastizität und der Hysterese und über ihren Zusammenhang, die eine Schlüsselfrage im Sinne von sowohl grundlegenden als auch praktische Aspekten der Entwicklung von Formgedächtnislegierungen darstellt, bleibt also bis heute weder theoretisch noch experimentell gelöst.

Forschungsziele und Arbeitsaufgaben.

Das Arbeitsziel ist es, die Frage über den Zusammenhang der Thermoelastizität mit der Hysterese oder der gespeicherten, elastischen Energie mit der dissipierten Energie zu klären, indem die Untersuchung der Hysterese der thermoinduzierten martensitischen Umwandlung und der ferroelastischen Hysterese, die bei der zyklischen Zug-Druck-Verformung von FGL-Proben in dem vollkommen martensitischen Zustand entsteht, und Vergleich der auf den gleichen Einkristallproben gewonnenen Ergebnissen vorgenommen werden.

Um das Ziel zu erreichen, wurden folgende konkrete Aufgaben formuliert:

1. Die thermodynamischen Parameter und die Hysteresecharakteristiken der thermoinduzierten martensitischen Umwandlung zu messen.
2. Das Innere der thermischen Hysterese und die Lage von Linien des globalen Zweiphasengleichgewichts durch die partiellen Zyklen mit der Aufnahme von Umwandlungstrajektorien innerhalb der Haupthystereseschleife zu untersuchen.
3. Die Form- und die Größeänderungen der Hystereseschleife während des Übergangs vom pseudoelastischen zum ferroelastischen Verhalten zu untersuchen und verschiedene Beiträge zu der nicht elastischen Verformung festzustellen.

4. Das Innere der ferroelastischen Hysterese durch die partiellen Zyklen zu untersuchen und die Linien des globalen mechanischen Gleichgewichts der Mischung von Martensitdomänen festzustellen.
5. Die Abhängigkeit der in den geschlossenen partiellen Umwandlungs- bzw. Verformungszyklen dissipierten Energie von der Phasenfraktion des Martensits bzw. von der ferroelastischen Verformungsamplitude festzustellen.
6. Die Besonderheiten von Innentrajektorien der thermischen bzw. ferroelastischen Hysterese zu untersuchen.

Es wurde auch die Vergleichsanalyse des hysteretischen Verhaltens von FGL und von ferromagnetischen Legierungen durchgeführt, die sich auf der experimentell festgestellten Ähnlichkeit der Form und des Inneren der ferroelastischen und ferromagnetischen Hystereseschleifen basiert. Als Untersuchungsobjekte wurden Einkristalle der *Cu*-Basis FGL *Cu-Al-X* (*X* - *Zn, Ni, Mn*) mit der Elektronenkonzentration nah zu $e/a=1,48$ ausgewählt.

Wissenschaftliche Neuheit.

Das Hystereseinnere der thermoinduzierten martensitischen Umwandlung wurde durch die partiellen Zyklen untersucht, und die Existenz von zwei geraden Linien innerhalb der Hystereseschleife festgestellt, die dem globalen Zweiphasengleichgewicht entsprechen und eine Schleife der latenten Hysterese bilden. Es wurde eine parabolische Abhängigkeit der dissipierten Energie von der Phasenfraktion des Martensits festgestellt und gezeigt, daß die Abweichung der Umwandlungstrajektorie von der Linie des globalen Gleichgewichts durch die partielle oder auch komplette Dissipation der gespeicherten, elastischen Energie verursacht wird. Aufgrund der gewonnenen experimentellen Ergebnisse ist eine neue Bestimmungsmethode der Temperatur des Zweiphasengleichgewichts vorgeschlagen worden.

Zum ersten Mal wurde detaillierte experimentelle Untersuchung des ferroelastischen Verhaltens durchgeführt und die Existenz einer Diagonale innerhalb der ferroelastischen Hystereseschleife gezeigt, die mit der Verformungskoordinatenachse (Null-Spannungsachse) zusammenkommt und dem indifferenten globalen Gleichgewicht der Mischung von Martensitdomänen entspricht. Es wurde die Orientierungsabhängigkeit der Parameter der ferroelastischen Hysterese untersucht und das flüssigartige Verhalten der Einkristalle mit einer bestimmten Orientierung bei ihrer Verformung im martensitischen Zustand festgestellt.

Es wurde eine parabolische Abhängigkeit der dissipierten Energie von der ferroelastischen Verformungsamplitude festgestellt und gezeigt, daß die Abweichung der die ferroelastische Hystereseschleife bildenden Linien des lokalen, metastabilen Gleichgewichts von der Linie des globalen Gleichgewichts durch die

komplette Dissipation der gespeicherten, elastischen Energie verursacht wird. Die Ähnlichkeit der Schleifen und des Inneren der ferroelastischen und der ferromagnetischen Hysterese wurde experimentell nachgewiesen, und die Analyse der gewonnenen Ergebnisse wurde aufgrund der in der Theorie des Ferromagnetismus entwickelten Vorstellungen durchgeführt.

Es wurde, auf der Basis der durchgeführten Untersuchungen, der Schluß gezogen, daß die Thermoelastizität und die Hysterese der martensitischen Umwandlungen von Formgedächtnislegierungen sind von einander nicht trennbar im Sinne der Nichttrennbarkeit der ihnen zugrunde liegenden Prozesse: der Speicherung und der Dissipation der elastischen Umwandlungsenergie.

Wissenschaftliche und praktische Bedeutung.

1. Die in der Arbeit gewonnenen Ergebnisse über das Innere der ferroelastischen und thermischen Hysterese und über den Zusammenhang zwischen der Thermoelastizität und der Hysterese sind für die Überprüfung der existierenden Modelle der thermoelastischen martensitischen Umwandlungen wie für die Entwicklung von neuen Modellen grundlegend.

2. Die Untersuchungsergebnisse über die Besonderheiten der Innentrajektorien und des Hystereseverhaltens, wie das Gedächtnis auf die Kehrstellen, die Degradierung der Hystereseschleife und die Erhöhung der Rückumwandlungstemperaturen nach den Zyklen der ferroelastischen Verformung sind für das Modellieren und für die Vorhersage des nichtelastischen, hysteretischen Verhaltens und der Formgedächtniseigenschaften notwendig.

Die Anwendung der gewonnenen Ergebnisse für die Theorieentwicklung und für das Modellieren der thermoelastischen martensitischen Umwandlungen ist an der staatlichen Universität St-Petersburg (Rußland), an der Universität Besançon (Frankreich), an der Universität Leuven (Belgien) und an der TU Berlin (Deutschland) vorgesehen.

Die zur Promotion gestellten Feststellungen:

- die Temperatur des Zweiphasengleichgewichts wird durch die Linien innerhalb der thermischen Hystereseschleife bestimmt, die dem globalen Zweiphasengleichgewicht während der Hin- und Rückumwandlung entsprechen;
- das Innere der ferroelastischen Hysterese wird durch die Linie n der inneren Elastizität und des inneren Fließens und durch die Null-Spannung-Diagonale mit der Null-Steigung ausgeprägt, die dem globalen Gleichgewicht der Mischung von Martensitdomänen entspricht;
- die ferroelastische und die ferromagnetische Hysterese sind equivalent im Sinne der Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften: Unabhängigkeit von der Temperatur, die Orientierungsabhängigkeit und die Existenz einer Achse der leichtesten Außenwirkung, parabolische Abhängigkeit der dissipierten Energie von der Zyklusamplitude (ferroelastische Verformung bzw. Magnetisierung).

Approbation der Ergebnisse.

Die Arbeitsergebnisse wurden an der "Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde" (Friedrichshafen 1993 und Göttingen 1994), an dem internationalen Symposium "ACTUATOR-94" (Bremen 1994), an der internationalen Konferenz "ICOMAT-95" (Lausanne 1995) und an dem ersten amerikanisch-russischen Seminar "New Physical and Mathematical Principles in Computer Aided Design of Shape Memory Materials. Material, Properties and Application" (Sankt-Petersburg 1995) vorgetragen. Die Ergebnisse sind in 7 Veröffentlichungen zusammengefaßt.

Der Volumen und der Aufbau der Doktorarbeit.

Die Doktorarbeit besteht aus sieben Kapiteln, einschließlich einer Einführung und einer Schlussfolgerung. Sie enthält drei Tabellen, 35 Abbildungen und eine Literaturliste aus 204 Referenzen.

Allgemeiner Inhalt der Doktorarbeit

Das zweite Kapitel

"Besonderheiten der thermoelastischen martensitischen Umwandlungen und Formgedächtniseigenschaften von Cu-Basis Legierungen"

stellt eine Übersicht der veröffentlichten Daten über die Thermodynamik und die Kinetik der thermoelastischen martensitischen Umwandlungen und der mit ihnen verbundenen nichtelastischen Effekte von Formgedächtnislegierungen mit dem Akzent auf die Cu-Basis Legierungen dar. Es wird die Strukturen der austenitischen und martensitischen Phasen betrachtet und gezeigt; daß in den Cu-Basis Legierungen mehrere Hochtemperaturmodifikationen des Austenits möglich sind, von denen die angeordneten B2- und DO_3 -Strukturen die Grundphasen sind. Der Martensit wird als eine der langperiodischen $2\bar{1}$ -, $3R$ -, $6R$ -, $9R$ und $18R$ -Strukturen gebildet. Verschiedene Übergangstypen zwischen den austenitischen und martensitischen Strukturen während der Temperatur- bzw. Außenspannungsänderung werden gezeigt.

Die Thermodynamik der thermoelastischen martensitischen Umwandlungen wird betrachtet. Es wird die Bilanz von treibenden Umwandlungskräften analysiert, die von Kurdjumov für die Beschreibung des thermoelastischen Gleichgewichts zwischen dem Martensit und dem Austenit eingeführt worden war. Die Frage über Bestimmung der Phasengleichgewichtstemperatur wird in Details analysiert. Diese Frage führt auf die Bestimmung von Linien des globalen Phasengleichgewichts zurück und ist eine Schlüsselfrage der Doktorarbeit. Daten über die kinetischen Besonderheiten der thermoelastischen martensitischen Umwandlungen werden dargestellt.

Die Besonderheiten des nichtelastischen und hysteretischen Verhaltens von Cu-Basis Formgedächtnislegierungen werden betrachtet, die grundsätzlich mit der Vielfältigkeit der martensitischen Umwandlungen verbunden sind.

Ein besonderer Akzent wird in der Literaturübersicht auf die der Analyse des thermoelastischen und hysteretischen Verhaltens gewidmeten thermodynamischen und anderen theoretischen Modellen und auf die diesen Modellen zugrunde liegenden experimentellen Ergebnisse gesetzt. Besonders werden dabei Diskrepanzen und spekulative Grundsätze dieser Modelle betrachtet.

Im dritten Kapitel

"Untersuchungsaufgaben, -objekte und -methoden "

wird die Analyse, von einer Seite, der widersprechenden Theoriegrundsätze, von der anderen Seite, des Zusammenhangs zwischen der Thermoelastizität und der Hysterese auf der Basis der in der Literatur bereits vorhandenen, experimentellen

Daten durchgeführt. Aufgrund dieser Analyse werden die Forschungsaufgaben formuliert und die Auswahl der für die Lösung dieser Aufgaben notwendigen Untersuchungsobjekten und -methoden begründet.

Es folgt aus der Analyse dieser experimentellen Daten, daß die Steigung von Hystereseschleifen nicht nur durch die Speicherung der elastischen Energie, wie es in dem thermoelastischen Modell betrachtet wird, sondern auch durch die Dissipation dieser Energie verursacht wird. Die Speicherung der elastischen Energie bewirkt lediglich die Steigung der Linie des globalen Gleichgewichts innerhalb der Hystereseschleife. Es wird in Literatur falsch angenommen, daß diese Gleichgewichtslinie den die Haupthystereseschleife bildenden Trajektorien parallel läuft. Es gibt keine experimentellen Daten in der Literatur, die diese Annahme eindeutig nachweisen. Gleichwohl gibt es eine ganze Reihe von Arbeiten, bei denen die Existenz von zwei Linien des globalen Gleichgewichts festgestellt wurde, die eine innere Hystereseschleife mit der sich von der Steigung der Haupthystereseschleife unterscheidenden Steigung bilden.

Es wird, auf der Basis der durchgeführten Analyse, der Schluß gezogen, daß die Natur der Thermoelastizität und der Hysterese, ihr Zusammenhang, die Natur von metastabilen Zuständen, die inneren, das Innere der Hystereseschleifen charakterisierenden Trajektorien bis heute unerklärt bleiben. Es wird gezeigt, daß die Durchführung von Modellexperimenten für die Klärung der Natur von Hauptbeiträgen zu der Bilanz der treibenden Umwandlungskräften notwendig ist, in denen die unterschiedlichen, die Form und die Größe von Hystereseschleifen bewirkenden Faktoren gezielt getrennt werden. Zu derartigen Experimenten gehört vor allem Untersuchung der ferroelastischen Hysterese in Einkristallproben.

Die Cu-Basis Formgedächtnislegierungen (Tabelle. 1) wurden als Untersuchungs-

Tabelle 1. Zusammensetzung (at%), Umwandlungstemperaturen (K , bei $\dot{T} = 0.015 \text{ K/sek}$) und Achsenorientierung der untersuchten Einkristalle.

Nr.	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	$[hkl]_{B2}$	M_s	M_f	A_s	A_f
1	68.8	15.2	16.6	--	--	100	289.5	286.4	290.7	293.0
2	68.8	15.2	16.6	--	--	113	332.0	324.2	328.2	336.0
3	68.8	15.2	16.6	--	--	111	324.1	308.0	312.0	328.1
4	68.6	20.7	--	10.7	--	110	300.0	287.0	308.0	322.0
5	70.7	24.9	--	4.4	--	110	331.0	326.0	340.0	370.0
6	70.6	24.7	--	--	4.7	110	382.6	376.1	384.1	389.8

objekte ausgewählt. Diese Legierungen weisen je nach der Wärmebehandlung und nach der Außenwirkung unterschiedliche Umwandlungsketten und, dementsprechend, unterschiedliche Formen von Hystereseschleifen auf. Die charakteris-

tischen Umwandlungstemperaturen und die Einkristallorientierungen sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Die Einkristalle wurden nach einer modifizierten Bridgeman-Methode gezüchtet und nach dem Schema einer Stufenabschreckung wärmebehandelt. Die elektronenmikroskopischen Strukturuntersuchungen wurden in JEOL-200C durchgeführt. Die Untersuchungen der thermischen Hysterese und die Messungen von thermodynamischen Parametern wurden in einem differenzialen Skanningkalorimeter "PERKIN ELMER" aufgenommen. Die mechanischen Tests wurden mit Hilfe von einer "in-situ"- Maschine durchgeführt, die die Probenoberfläche auf einem Lichtmikroskop beobachten und den elektrischen Widerstand der Probe während ihrer Verformung messen ließ.

Das vierte Kapitel

"Die Hysterese der thermoinduzierten Umwandlung"

ist der Untersuchung von allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der thermischen Hysterese gewidmet. Die heterogene Keimbildung von mehreren parallelen Platten des 9R-Martensits findet innerhalb des homogenen *B2*-Austenits statt.

Es wird die allgemeine Form und das Innere der thermischen Hystereseschleifen gewonnen und diskutiert. Das Innere der Hystereseschleifen wurde durch die partiellen Zyklen nach verschiedenen Schemata untersucht. Die Existenz von zwei geraden Linien des globalen Zweiphasengleichgewichts innerhalb der Haupthystereseschleife wurde festgestellt. Diese Linien entsprechen den Start- und Finischtemperaturen der Hin- und Rückumwandlungen in den partiellen Zyklen. Die Steigung dieser Linien kann sowohl positiv als auch negativ sein, ist aber in der Tat sehr klein. Im Falle der breiten Hysterese (etwa 20°C) sind die Linien einander parallel und der Temperaturkoordinatenachse senkrecht. Im Falle der schmalen (etwa 4°C), asymmetrischen Hystereseschleifen liegen die Geraden, wie auch die Diagonale, die die Start- und Finischtemperaturen der Hin- und Rückumwandlungen der Haupthystereseschleife verbindet, nah zu dem Senkrecht. Die Asymmetrie von Hystereseschleifen führt zur unterschiedlichen Steigung der Linien des globalen Gleichgewichts, während ihre Steigung relativ der entsprechenden Umwandlungstrajektorien der Haupthystereseschleife gleich ist (Abb. 1).

Aufgrund der Untersuchung der Linien des globalen Gleichgewichts wird eine, im Vergleich zu der von Tong und Wayman vorgeschlagenen Methode, neue Bestimmungsmethode der Zweiphasengleichgewichtstemperatur vorgeschlagen. Diese Temperatur wird als ein Mittelwert zwischen der Start- und Finischtemperaturen bei den partiellen Umwandlungen berechnet, wobei die diesen Temperatu-

ren entsprechenden Linien zu der Null-Phasenfraktion des Martensits extrapoliert werden.:

$$T_0(0) \equiv T_0 = \frac{M'_s(0) + A'_s(0)}{2} \quad (1)$$

Die thermodynamischen Umwandlungscharakteristiken wurden bei verschiedenen Skanierungsgeschwindigkeiten gemessen und berechnet (Tabelle. 2). Der Thermoelastizitätskoeffizient, als eine quantitative thermodynamische Charakteristik, wird in einer allgemeinen Energieform eingeführt:

$$k_T = \frac{1}{2} \frac{dT(z)}{dz} \Delta s = \frac{1}{2} (M_s - M_f) \Delta s, \quad (2)$$

wobei z - Phasenfraktion des Martensits, $T(z)$ - Umwandlungstrajektorie und Δs - Umwandlungsentropie sind. So eine Definition läßt die Steigung der Hystereseschleifen bei allen Arten des hysteretischen Verhaltens von Formgedächtnislegierungen - des ferro-, pseudo- und thermoelastischen - vergleichen. Die quantitativen Werte der Thermoelastizitätskoeffizienten wurden aus experimentellen Daten gewonnen (Tabelle. 2).

Aus der Analyse der Form von Hystereseschleifen und der Lage der Linie des globalen Gleichgewichts werden alle Beiträge zu der Energiebilanz in einem geschlossenen Umwandlungszuklus empirisch festgestellt, die die Form und die Größe der thermischen Hystereseschleife und ihre Abhängigkeit von der Phasenfraktion des Martensits bestimmen. Diese Abhängigkeit kann in allgemeinem als eine Kombination von linearen und parabolischen Termen dargestellt werden:

$$w = k_l^T z + 2k_D^T \cdot z^2 + 2k_{el}^T \cdot z^2 \quad (3)$$

Der lineare Term dieser Gleichung beschreibt die dissipierte Energie, die der inneren Schleife der latenten Hysterese entspricht und mit der Keimbildung und Umwandlungswärme verbunden ist. Der Koeffizient der linearen Abhängigkeit wird durch die Strukturdefekten des Kristalls und die Skannierungsgeschwindigkeit beeinflusst - je näher die Umwandlungsbedingungen zu den adiabatischen sind, und je nichtidealer der Kristall ist, desto größer der Koeffizient.

Der letzte, parabolische Term in (3) beschreibt die Speicherung der elastischen Energie und wird durch die Steigung der Linie des globalen Gleichgewichts bestimmt.

Der erste parabolische Term beschreibt die Dissipation derselben gespeicherten, elastischen Energie während des Wachstums von Martensitkristallen. Die Dissipation wird durch die Akkomodationsprozesse, die Zusammenwirkung von Martensitkristallen miteinander, mit Defekten und freien Ober- oder Innenflächen verursacht. Die Werte der vollen dissipierten Energie, die als die Fläche der Haupthystereseschleife berechnet wurden, sind in der Tabelle 2 gesammelt.

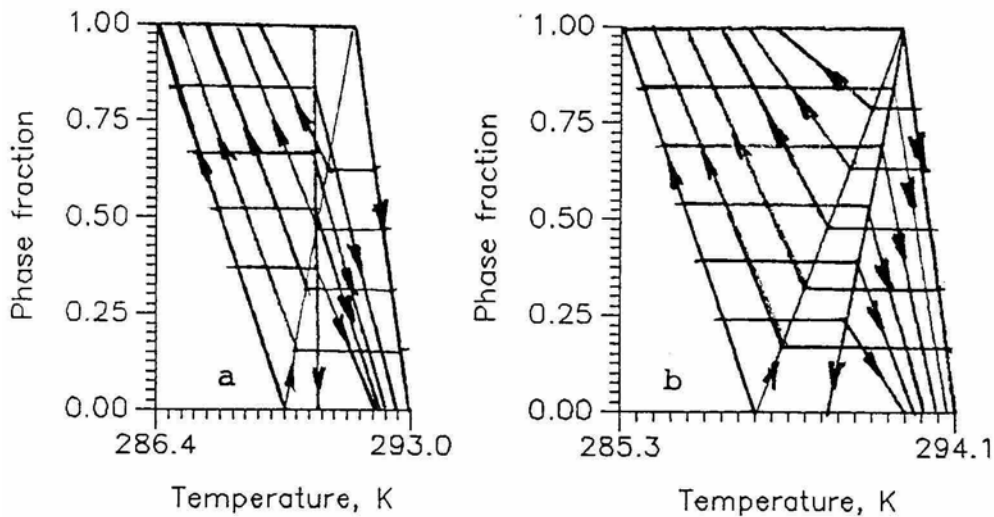


Abb. 1. Idealisierte thermische Hystereseschleifen der Probe 1 bei der Skanniergeschwindigkeit 0,015 (a) und 0,065 K/s (b).

Tabelle 2. Thermodynamische Umwandlungsparameter und aus der kalorimetrischen Daten gewonnene Charakteristiken der Hysterese (Definitionen im Text)

Nr	$\dot{T}, \frac{K}{s}$	T_0, K	$\Delta T, K$	$q^{AM} / q^{MA}, \frac{J}{kg}$	$\Delta s, \frac{J}{kg \cdot K}$	$k_T^{AM} / k_T^{MA}, \frac{J}{kg}$	$w_D^T, \frac{J}{kg}$
1	0.015	290.2	3.9	6400/ -6600	22.4/23.0*	34.7/ 25.8	87.4
1a	0.065	289.7	6.4	6500/ -6800	23.0	40.5/ 17.7	147.2
2	0.015	332.3	4.0	6.400/ -7200	20.5	82.0/ 82.0	82.0
3	0.015	324.3	4.0	6.300/ -6600	19.9	159.2/159.2	79.6
4a	0.065	304.0	21.5	6600/ -6800	22.0	143.0/154.0	473.0
5a	0.065	335.5	26.5	7200/ -7600	22.1	55.3/331.5	585.7
6a	0.065	383.6	7.6	7400/ -8500	20.7	67.3/ 59.0	157.3

*Aus dem Clausius-Clapeyron Verhältnis gewonnene Werte

Die auf der einheitlichen Basis durchgeführte Analyse läßt nicht nur die in der Arbeit gewonnenen Ergebnisse einander oder den anderen veröffentlichten Daten gegenüberstellen und häufig schon dadurch die in der Literatur vorhandenen Diskrepanzen von Interpretationen beseitigen, sondern auch viel zusätzliche Informationen aus diesen veröffentlichten, aber manchmal nicht ausreichend analysierten Daten gewinnen. Derartiger Vorgang bestätigt die Korrektheit und die Gemeinsamkeit der Hauptergebnisse der Arbeit.

Das fünfte Kapitel

"Die ferroelastische Hysterese"

enthält die Untersuchungsergebnisse über das ferroelastische Verhalten derselben Einkristalle, auf welchen die thermische Hysterese untersucht wurde. Es wurde der Übergang von der Pseudoelastizität zu der Ferroelastizität bei der Temperatursenkung über den Zweiphasentemperaturbereich hinaus untersucht.

Die Schleifen der pseudoelastischen Hysterese beim Zug und Druck gehen in eine Schleife der ferroelastischen Hysterese über nicht durch ihre Annäherung der Elastizitätslinie entlang, wie es aus den Landau-Ginsburg ähnlichen Theorien folgt, sondern durch ihre Annäherung und gleichzeitig durch die Steigungsänderung der Elastizitätslinien, was zur Entstehung der Hysterese zwischen diesen Linien führt. Die Steigung der Elastizitätslinien entspricht einem effektiven Elastizitätsmodul der Zweiphasenmischung und wird durch die Phasenfraktion des Martensits in dem Ausgangszweiphasenzustand bestimmt:

$$G^{A+M} = G^A(1-z) + \rho k_{\sigma}^f z, \quad (4)$$

wobei G^A - Elastizitätsmodul des Austenits, ρ - Legierungsdichte und $k_{\sigma}^f = \frac{1}{\rho} \frac{d\sigma}{d\varepsilon_f}$

- Ferroelastizitätskoeffizient sind. Der letzte Term in (4) charakterisiert die Steigung der ferroelastischen Hystereseschleife und ist mit dem Thermoelastizitätskoeffizienten vergleichbar. Die Gleichung (4) entspricht dem simultanen elastischen Verformen des Austenits und dem ferroelastischen Verformen des Martensits in der Zweiphasenmischung.

Es wurde die Änderung des Koeffizienten linearer Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von Proben bei dem Übergang von der Pseudoelastizität zu der Ferroelastizität untersucht. Es ist festgestellt worden, daß die, durch die Umorientierung von Martensitdomänen zustande kommende, ferroelastische Verformung ebenso durch die lineare Widerstandserhöhung begleitet wird. Der Koeffizient dieser linearen Abhängigkeit ist allerdings bedeutend kleiner, als der für die Widerstandserhöhung bei der pseudoelastischen Verformung beobachtende Koeffizient.

Die pseudoelastische Verformung kommt durch die Bildung des bereits orientierten Martensits unter der Einwirkung der Außenspannung zustande. Die Erhöhung des elektrischen Widerstands bei der ferroelastischen Verformung ist auch mit der Umwandlung des Restaustenits unter der Einwirkung der Außenspannung verbunden. Die nichtlinearen Effekte an den Rändern der Schleifen der pseudoelastischen, wie auch ferroelastischen Hysterese hängen mit der Vergrößerung des Koeffizienten der linearen Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Verformung zusammen und werden, offensichtlich, durch die Änderung der Gitterparameter unter der Einwirkung der Außenspannung verursacht. Dies führt zu der pseudoelastischen Verformungsrückstellung der Probe, die den Rändern der ferroelastischen Hystereseschleife entspricht.

Die ferroelastische Hystereseschleife in einer idealisierten, allgemeinen Form kann als ein relativ der Verformungskordinatenachse symmetrisch plaziertes Parallelogramm dargestellt werden (Abb. 2), das durch die geraden Zug- und

Druck-Fließlinien und die Zug- und Druck-Elastizitätslinien gebildet wird. Die Steigung der Hystereseschleife wird durch den Ferroelastizitätskoeffizienten charakterisiert, der die gleichen Werte bei dem Zug und Druck aufweist.

Das Innere der ferroelastischen Hystereseschleife (Abb. 2) wird durch die

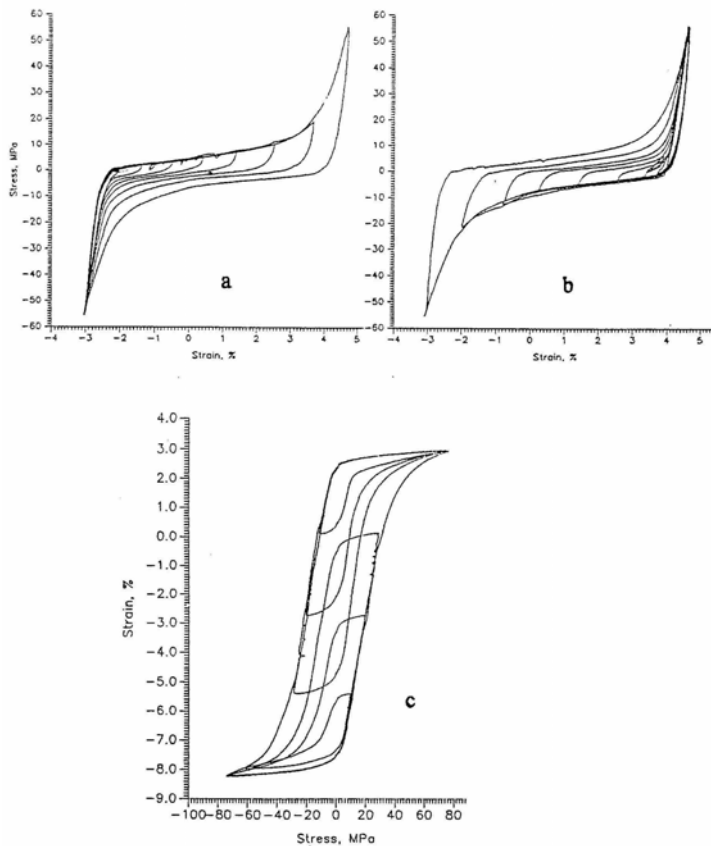


Abb.2. Partielle Zyklen der ferroelastischen Verformung von der Zug- (a) und Druckseite (b) Probe 2 und sowohl von der Zug- als auch von der Druckseite Probe 4 (c) in der ferromagnetischen Achsendarstellung (Drehung auf 90° und Invertierung).

Existenz der inneren Fließlinien und der inneren Elastizitätslinien charakterisiert. Die inneren Elastizitätslinien ebenso wie die inneren Fließlinien sind bei den genug großen Verformungsamplituden von partiellen Hystereseschleifen einander und den entsprechenden Linien der Haupthystereseschleife parallel. Dies verursacht die Kongruenz der Haupthystereseschleife und der partiellen Schleifen.

Die Schnittpunkte der linear extrapolierten Elastizitäts- und Fließlinien liegen an einer Geraden, die die kürzere Diagonal

des Parallelogramms darstellt und mit der Verformungskordinatenachse (Null-Spannungsachse) zusammenkommt. Dies bedeutet, daß die Umorientierung von Martensitdomänen, die dem ferroelastischen Fließen entspricht, sowohl beim Zug als auch beim Druck bei Null-Außenspannung beginnt. Für Proben 5 und 6 weichen die Fließgrenzen von Null-Spannung ab und liegen an zwei wagerechten, parallelen Linien, die eine innere Schleife der latenten Hysterese bilden. Die innere Hysterese für Legierung 5 ist wesentlich kleiner, als für Legierung 6.

Die Diagonale mit Null-Steigung beschreibt das indifferente, globale Gleichgewicht von Martensitdomänen. Null-Steigung weist auf die vollkommene Abwesenheit der Speicherung der elastischen Energie während der durch die Verschiebung von leichtbeweglichen Zwillingsgrenzen zustande kommende Umorientierung von Martensitdomänen hin. Das lokale metastabile, durch die Trajektorien

der Haupthystereseschleife beschriebene Gleichgewicht wird durch die vollständige Dissipation der elastischen Energie erreicht, die bei der Zusammenwirkung von Martensitdomänen miteinander oder der Zwillingsgrenzen mit Strukturdefekten stattfindet.

Aus der Analyse der Lage der Linien des globalen und des lokalen Gleichgewichts wurde die Abhängigkeit der dissipierten Energie von der ferroelastischen Verformungsamplitude des Zyklus empirisch festgestellt:

$$w_D^f = 2 \int_0^{\varepsilon_f} \sigma_f d\varepsilon = 2\sigma_0 \varepsilon_f + k_\sigma^f \varepsilon_f^2 \quad (5)$$

Der erste, lineare Term in (5) beschreibt die dissipierte Energie, die der latenten Hysterese entspricht. Der zweite, parabolische Term entspricht der dissipierten Energie, die die Steigung der ferroelastischen Hystereseschleife bei der Abweichung der realen Verformungstrajektorien von der Linie des globalen Gleichgewichts verursacht. Die quantitativen Charakteristiken der ferroelastischen Hysterese, die für alle Legierungen gemessen und berechnet wurden, sind in der Tabelle 3 gesammelt.

Der Vergleich des Inneren der ferroelastischen und der ferromagnetischen Hystereseschleifen (Abb. 3) zeigt die vollkommene Ähnlichkeit sowohl dieser Schleifen als auch der beschriebenen Besonderheiten des Inneren dieser Hystereseschleifen. Diese äußerliche Ähnlichkeit weist auf die Ähnlichkeit von Prozessen der ferroelastischen Verformung des Martensits und der Magnetisierung von ferromagnetischen Legierungen hin.

Tabelle 3. Parameter der ferroelastischen Hysterese

Nr	$\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_f$	$\Delta\sigma, MPa$	$k_\sigma^f, \frac{kJ}{kg}$	$w_D^f, \frac{J}{kg}$
1	0,150	3,4	2,8	63,8
2	0,070	12,0	21,4	105,0
3	0,027	50,0	231,5	168,8
4	0,106	40,0	47,1	530,0
5	0,091	45,0	61,9	511,9
6	0,110	155,0/30,0*	142,1	2131,3/412,5*

*Parameter der latenten Hysterese

Dies wird auch durch die gleichen Eigenschaften der ferroelastischen und der ferromagnetischen Hysterese bestätigt. Es ist bekannt, daß die ferromagnetische Hysterese von der Temperatur unabhängig ist. Das Experiment zeigt, daß die Form, die Größe und das Innere der ferroelastischen Hysterese genauso von der Temperatur des isothermen Verformens im martensitischen Temperaturbereich unabhängig sind.

Die ferromagnetische Hysterese hängt von der Wirkungsrichtung der Außenmagnetfeld ab.

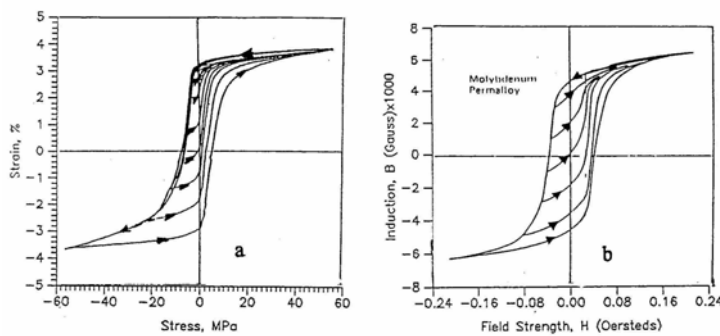


Abb.3. Schleifen der ferroelastischen (a - Probe 2, die ferromagnetische Darstellung) und der ferromagnetischen (b - Molybdenium Permalloy, R.M. Bozort, „Ferromagnetismus“, 1964) Hysterese und das Schleifeninnere.

Bei der Richtung der leichten Magnetisierung wird die maximale Magnetisierung bei den minimalen hysteretischen Verlußtten erreicht. Die Untersuchungen der ferroelastischen Hysterese von Einkristallproben Nr. 1 - 3 (Abb.4) zeigen, daß alle Charakteristiken der ferroelastischen Hysterese von

der Orientierung der Probenachse relativ der Einwirkungsachse der Außenspannung stark abhängig sind. In einem Extremfall führt dies zu dem flüssigartigen

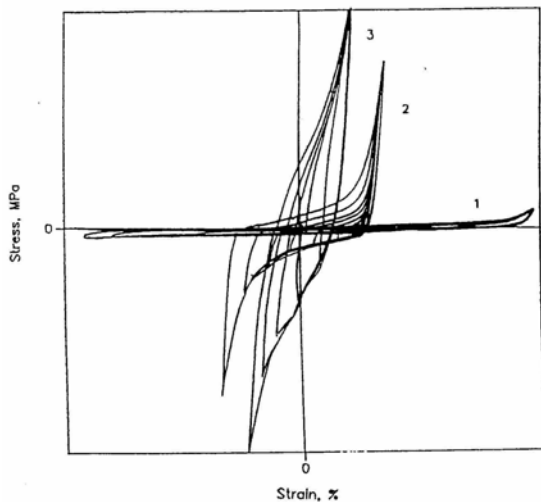


Abb.4. Orientierungseinfluß auf die ferroelastische Hysterese Proben 1-3.

Verhalten von Formgedächtniseinkristallproben im martensitischen Zustand, indem die maximale ferroelastische Verformung bei der praktisch Null-Hysterese erreicht wird.

Das Innere der ferroelastischen Hysterese und die für die thermische Hysterese beobachtende Tendenz der Linie des globalen Gleichgewichts zu der senkrechten Lage relativ der Temperaturkoordinatenachse lassen folgenden Schluß ziehen:

Die Gleichgewichtszustände sowohl bei der martensitischen Umwandlung als auch bei der Umorientierung von Martensitdomänen unter der Außenspannung werden in einem idealen Fall – Abwesenheit allmöglicher elastischen Zusammenwirkungen – durch die Maxwell'sche Linie, wie bei dem Übergang Flüssigkeit-Gas in van-der-Waals'scher Theorie, beschrieben.

Das sechste Kapitel

"Besonderheiten der thermischen und ferroelastischen Hysterese"

ist der Untersuchung von Besonderheiten von inneren Trajektorien der Hysterese gewidmet, die in partiellen Zyklen der ferroelastischen Verformung bzw. der thermoinduzierten Umwandlung bei komplexen Zyklenschemata festzustellen sind.

Das Gedächtnis auf die Kehrstellen bei den partiellen Zyklen wird in unterschiedlicher, von den experimentellen Bedingungen abhängiger Form bei allen untersuchten Legierungen mit der großen ferroelastischen Hysterese beobachtet. Bei unvollständigen, auf der Druck-Fließlinie abgebrochenen Zyklen führt der Effekt zur Existenz von zwei Druck-Fließlinien.

Diese Linien werden durch die Trajektorien des ersten und des zweiten bzw. der weiteren Verformungsdurchgänge gebildet.

Dies entsteht dadurch, daß die Fließgrenzen des zweiten Zyklus und der weiteren partiellen Zyklen einander gleich, aber kleiner als die Fließgrenze des ersten Durchgangs sind. Das Gedächtnis auf die Kehrstellen besteht darin, daß der Ferroelastizitätskoeffizient der Trajektorie des zweiten Verformungsdurchgangs bei ihrer Annäherung zu der Stelle, wo der vorige partielle Zyklus abgebrochen wurde, drastisch steigt und **sich zu dem Elastizitätsmodul asymptotisch annähert**. Das gleiche Verhalten des Ferroelastizitätskoeffizienten wird an den Rändern der ferroelastischen (bzw. pseudoelastischen) Haupthystereseschleife beobachtet.

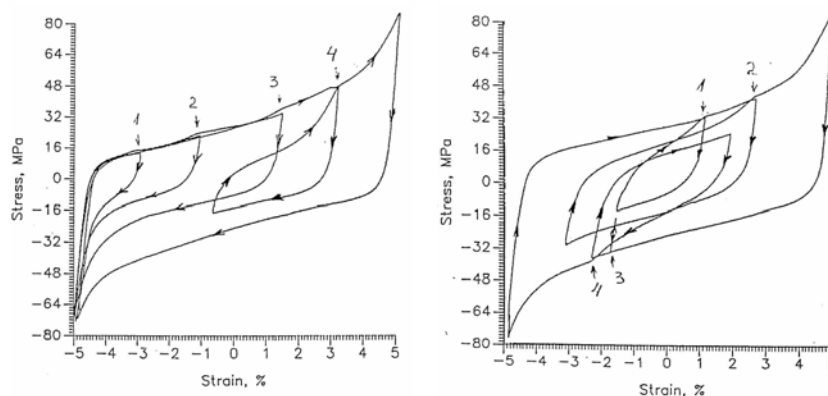


Abb.5. Verschiedene Umlaufsschemata der ferroelastischen Hystereseschleifen in partiellen Zyklen.

Die innere Trajektorie kommt dabei auf die Haupthystereseschleife direkt an der Kehrstelle hin, und der Ferroelastizitätskoeffizient nimmt gleich an dieser Stelle seinen ursprünglichen Wert an. Das gleiche Verhalten von inneren Trajektorien wird beim Durchgang einer beliebigen inneren, partiellen Hystereseschleife (Probe 5) beobachtet (Abb. 5). Dies führt dazu, daß, erstens, die inneren Trajektorien innerhalb eines partiellen Zyklus sich selbst nie schneiden, wie es in manchen Arbeiten behauptet wird, zweitens, die innere, partielle Hystereseschleife während

der spiralförmigen Verkleinerung der Verformungsamplitude von partiellen Zyklen bis zu einer Gerade degradiert.

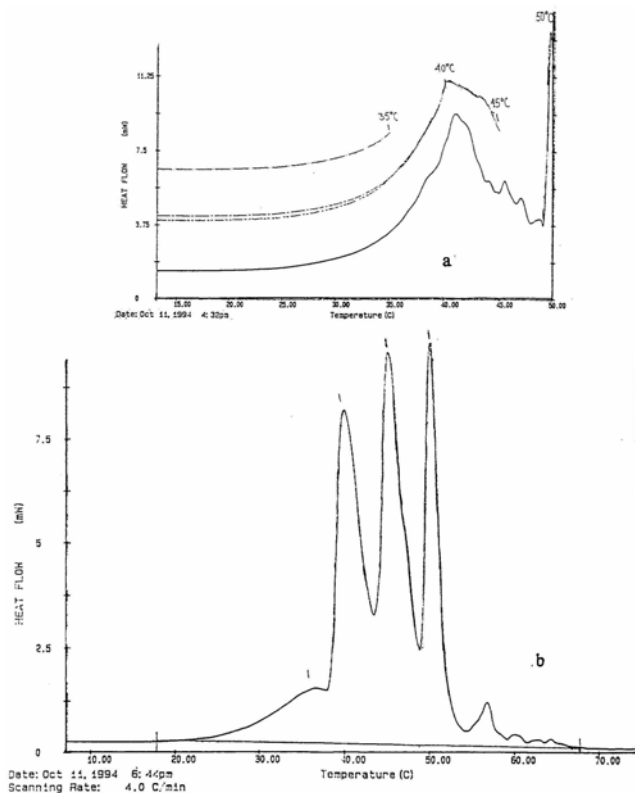


Abb. 6. SMART-Effekt (Return points memory – Probe 6)

Kurve der martensitischen Rückumwandlung nach der Durchführung von einigen partiellen Zyklen mehrere Maxima aufweist (Abb. 6).

In den partiellen Zyklen wurde die Rückumwandlung abgebrochen, und die Probe wurde in den vollkommen martensitischen Zustand zurückgekehrt. Die Maxima der kalorimetrischen Erwärmungskurve liegen genau zwischen den Temperaturen, wo die Rückumwandlung in den vorigen partiellen Zyklen abgebrochen wurde.

Das heißt, daß die Umwandlung an den Kehrstellen gebremst und zwischen diesen Stellen beschleunigt wird. Dieser Effekt ist in der Literatur als SMART-Effekt (step martensitic transformation) bekannt, der in NiTi-Mehrkristallen auch kalorimetrisch untersucht wurde.

Der Effekt der Hystereseausbreitung besteht in der Erhöhung bis auf 100°C der martensitischen Rückumwandlungstemperaturen nach einigen Zyklen der ferroelastischen Verformung (Abb. 7). Der Effekt wird nur bei der ersten Erwärmung beobachtet, wie es die kalorimetrischen Messungen zeigten.

Das zweite kommt dadurch zustande, daß die Trajektorienabschnitte mit dem steigenden Ferroelastizitätskoeffizienten über die linearen Fließlinienabschnitte immer mehr dominieren. Die Steigung der am Endeffekt aus der Hystereseschleife entstandener Gerade ist der Steigung der Elastizitätslinie gleich.

Bei der thermoinduzierten martensitischen Umwandlung besteht das Gedächtnis auf die Kehrstellen darin, daß die vollständige kalorimetrische

Die charakteristischen Hin- und Rückumwandlungstemperaturen bei der ersten Abkühlung und bei dem zweiten Erwärmung wie auch bei den folgenden thermischen Umwandlungszyklen entsprechen wiederum den charakteristischen Temperaturen der unverformten Ausgangsprobe. Zusammenhang zwischen diesen

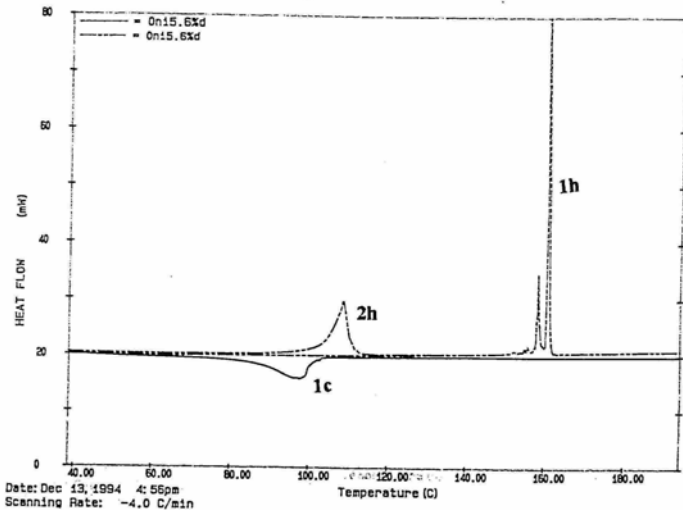


Abb. 7. Kalorimetrische Kurven des 1. Erwärmens, des darauf folgenden Abkühlens (1c) und des wiederholten Erwärmens (2h) der Probe 6 nach ihrer ferroelastischen Verformung mit der Amplitude 4%.

Effekten und den Thermoelastizitäts- und Hystereseparametern, ebenso wie die Anwendungsaspekte der beobachtenden Besonderheiten des hysteretischen Verhaltens, einschließlich der Rehabilitation der FGL-Eigenschaften nach einer langen Arbeit unter Zykusbedingungen, und des Mechanismus des Zweiweg-Effekts werden diskutiert.

Hauptergebnisse und Schlüsse der Doktorarbeit:

1. Es wurde die Form der Hystereseschleife der thermoinduzierten martensitischen Umwandlung und das Innere dieser Hystereseschleife experimentell untersucht.

Zwei Linien des globalen Zweiphasengleichgewichts sind festgestellt worden, die eine innere Schleife der latenten Hysterese bilden. **Diese Linien sind den die Haupthystereseschleife bildenden Umwandlungstraektorien nicht parallel und liegen nah zu dem Senkrecht zu der Temperaturkoordinatenachse, ähnlich der Maxwell'schen Linie für die Umwandlungen von Systemen ohne elastische Zusammenwirkung.**

2. Eine neue Bestimmungsmethode für die Zweiphasengleichgewichtstemperatur wird vorgeschlagen. Die Gleichgewichtstemperatur entspricht dem Mittelwert der Starttemperaturen der Hin- und Rückumwandlungen. **Diese Starttemperaturen werden durch die lineare Extrapolation der beiden, in partiellen Umwandlungszyklen bestimmten Linien des globalen Gleichgewichts zur Null-Phasenfraktion des Martensits bestimmt.**

3. Es wurde die Form der ferroelastischen Hystereseschleife und das Innere dieser Hystereseschleife experimentell untersucht. Eine Linie des globalen indifferenten Gleichgewichts von Martensitdomänen ist festgestellt worden, die mit der

Verformungskordinatenachse bei Null-Spannung **zusammenfällt**. Die vollkommene Ähnlichkeit von Haupteigenschaften der ferroelastischen und ferromagnetischen Hystereseschleifen ist festgestellt worden.

4. Unabhängigkeit der ferroelastischen Hysterese von der Temperatur (Abb.

8) und ihre Orientierungsabhängigkeit sind festgestellt worden.

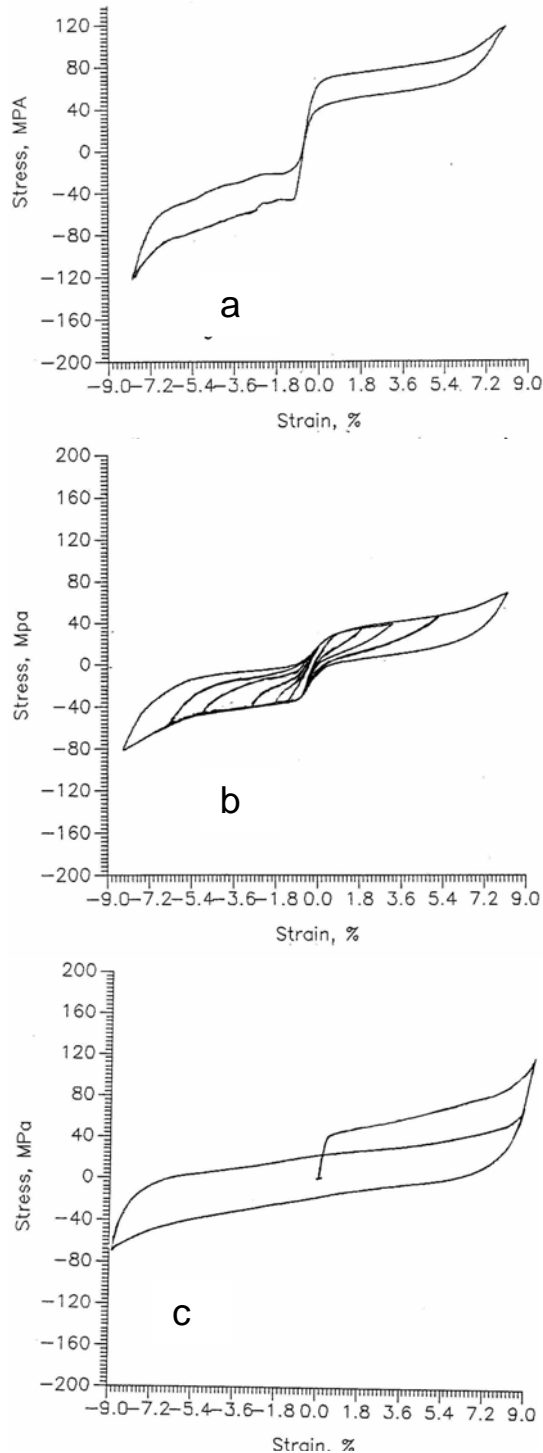


Abb. 8. Übergang von der Pseudoelastizität (a) zur Ferroelastizität (c – mit der Linie der ersten Zugverformung des therminduzierten Martensits) bei der Senkung der Verformungstemperatur durch den Zweiphasenbereich (b) (Probe 1 – Äterung bei der Raumtemperatur).

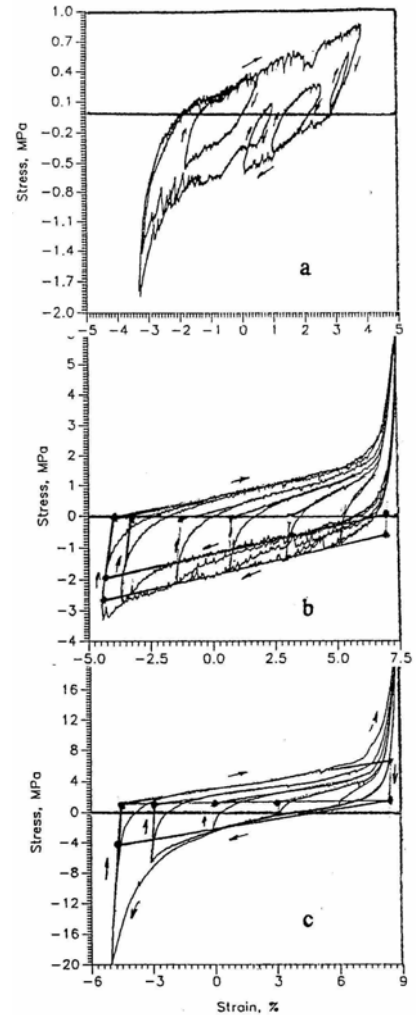


Abb. 9. Das flüssigartige Verhalten der frisch abgeschreckten Probe 1 im martensitischen Zustand (a). Wirkung der Alterung bei der Raumtemperatur während 24 Stunden (b) und 1 Monats (c).

Bei den Einkristallproben mit der Orientierung der Außenspannungswirkungsachse $[100]_{R2}$ wird das flüssi-

gartige Verhalten im martensitischen Zustand festgestellt (Abb. 9).

Das Verhalten wird durch die praktisch abwesende Hysterese und den abwesenden Widerstand der Schubspannung charakterisiert.

5. Die thermodynamischen Umwandlungscharakteristiken wurden gemessen. Die quantitative Parameter der thermischen und ferroelastischen Hysterese: Die dissipierte Energie, der Thermoelastizitätskoeffizient und der Ferroelastizitätskoeffizient – sind in einer vergleichbaren Energieform eingeführt und gemessen worden. **Parabolische** Abhängigkeit der dissipierten Energie von der Phasenfraktion des Martensits (die thermische Hysterese) bzw. von der ferroelastischen Verformung (die ferroelastische Hysterese) ist festgestellt worden (Abb. 10).

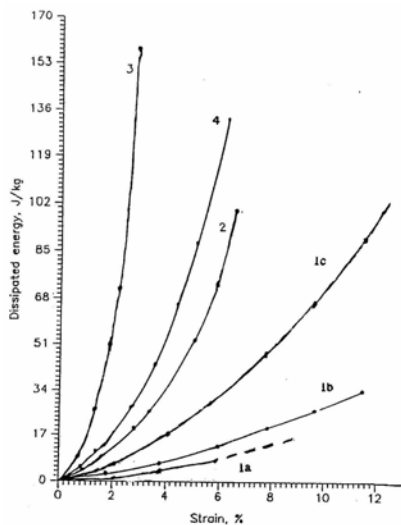


Abb. 10. Parabolische Abhängigkeit der dissipierten Energie bei den ferroelastischen Verformungszyklen Proben 1-3 (die Kurvennummer). Kurve Nr.4 ist durch die in Müllers Arbeiten veröffentlichten Daten für die gleiche Legierung berechnet worden.

mit der Martensitstabilisierung durch die Bildung von irreversiblen Defekten an den Martensitgrenzen während der zyklischen Außenwirkung zusammen.

Diese Defekte sind von einer, von Versetzungen unterschiedlichen Natur und annihilieren bei der kurzfristigen Erwärmung über das Temperaturintervall der martensitischen Rückumwandlung.

Lineare Abhängigkeit von denselben Parametern beschreibt die der latenten Hysterese entsprechende dissipierte Energie, **die mit der Wärmereibung verbunden ist.**

6. Die durch den parabolischen Term beschriebene dissipierte Energie weist die elastische Natur auf, d.h. sie entspricht der teilweisen oder vollkommenen Dissipation der gespeicherten, elastischen Energie, die im Thermoelastizitätsmodell betrachtet wird.

7. Die Besonderheiten der Innentrajektorien der thermischen und ferroelastischen Hysterese sind untersucht worden, die als das Gedächtnis auf die Kehrstellen, die Degradierung der ferroelastischen Hystereseschleife und die Ausbreitung der thermischen Hystereseschleife aufgewiesen werden. **Sie hängen**