

Thermoelastizität und Hysterese der martensitischen Umwandlungen von Formgedächtnislegierungen

Teil II. Ferroelastische Hysterese bei der Verformung Cu-Basis Einkristalle im martensitischen Zustand

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

V. Prieb, H. Steckmann

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

Zusammenfassung: Ergebnisse von Untersuchungen der ferroelastischen Hysterese während der kompletten und partiellen Zug-Druck-Verformungszyklen auf den einkristallinen Cu-Basis Formgedächtnislegierungen im martensitischen Zustand werden präsentiert. Das innere der ferroelastischen Hysterese wird durch eine das globale Gleichgewicht von Martensitvarianten beschreibende Diagonale charakterisiert, an der die Umkehrpunkte von der inneren Elastizität zu den inneren Fließgrenzen während der partiellen Zyklen liegen. Die Diagonale hat keine Steigung und liegt nah an der Null-Spannung-Verformungsachse.

Keine Abhängigkeit von der Temperatur und sehr starke Orientierungsabhängigkeit der ferroelastischen Hysterese wurden festgestellt. Zum ersten Mal ist die bis ins Detail gehende Ähnlichkeit zwischen den ferroelastischen und ferromagnetischen Hystereseschleifen experimentell gezeigt worden. Eben aus diesem guten Grunde wurde die untersuchte Hysterese "ferroelastisch" genannt.

Qualitative und quantitative Charakteristiken und Parameter der ferroelastischen Hysterese so wie die dissipative Energie und ihre parabolische Abhängigkeit von der ferroelastischen Verformung, der Ferroelastizitätskoeffizient, die mechanische Koerzitivkraft usw. sind definiert, experimentell gemessen und berechnet worden.

1. Einführung

Ein spezifisches Merkmal von Formgedächtnislegierungen mit den thermoelastischen martensitischen Umwandlungen ist die Existenz von zwei Verformungsmechanismen: die normale oktaedrische Gleitung (die normale Plastizität) und die quasiplastische Verformung entweder durch die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung während der Verformung im austenitischen Zustand (Pseudoelastizität) [1], oder durch die spannungsinduzierte Umgruppierung von Martensitvarianten [2] während der Verformung im martensitischen Zustand (Pseudoplastizität).

Dieses Spezifikum verursacht nämlich die einzigartigen mechanischen Eigenschaften von Formgedächtnislegierungen wie der Formgedächtniseffekt, die Hochdämpfung etc. Trotz zahlreicher, der Erforschung dieser Effekte gewidmeten Arbeiten bleibt das Verformungsverhalten im martensitischen Zustand selbst bis heute nicht ausreichend untersucht. Dies ist vor allem auf die Schwierigkeiten der direkten Untersuchung von kompletten Verformungszyklen zurückzuführen, die den Wechsel der mechanischen Außenspannung vom Zug zum Druck auf derselben Probe voraussetzt.

Die Ergebnisse so einer detaillierten experimentellen Untersuchung der ferroelastischen Hysterese präsentiert diese Arbeit. Die ferroelastische Verformung von Einkristallen bietet die günstigste und einfachste Situation für die Untersuchung des Hystereseverhalten an, denn keine Phasen- und Kristallinengrenzen und Umwandlungswärme sind dabei vorhanden, und nur das Zusammenwirken von Martensitvarianten und Martensitzwillingen während ihre Umorientierung unter der Außenspannung trägt zu der Hysterese bei.

2. Experimentelle Prozeduren

Das Schmelzen- und Einkristallzuchtverfahren ebenso wie Wärmebehandlung der Cu-Basis Legierungen (Tabelle 1) sind in Teil 1 dieser Arbeit beschrieben worden. Die Proben für die mechanischen Versuche mit dem Meßvolumen $2 \times 2.5 \times 36 \text{ mm}^3$ und zwei Spannbacken (die gesammte Länge ca. 70 mm) wurden aus den gezüchteten Enkristallen ihrer Züchtungsachse entlang mit Hilfe einer Trennmaschine geschnitten, wärmebehandelt und poliert. Die isothermen mechanischen Versuche wurden in einer Maschine mit der Verformungsgeschwindigkeit $2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt.

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

Nr.	Cu	Al	Zn	Mn	Ni	$[hkl]_{B2}$	α	M_s	M_f	A_s	A_f
1	68.8	15.2	16.6	--	--	100	45	289.5	286.4	290.7	293.0
2	68.8	15.2	16.6	--	--	113	30	332.0	324.2	328.2	336.0
3	68.8	15.2	16.6	--	--	111	~90	324.1	308.0	312.0	328.1
4	68.6	20.7	--	10.7	--	110	--	300.0	287.0	308.0	322.0

Die Maschine ermöglichte Aufnahme von kompletten ferroelastischen Hystereseschleifen durch den Ansatz der externe Zug- und Druckspannung auf dieselbe Probe, simultane Beobachtungen der Probenoberfläche auf einem Lichtmikroskop und Messungen des elektrischen Widerstands von Proben während ihrer Zug-Druck-Verformung. Das Meßvolumen der Proben wurde von allen Seiten eingeschränkt, damit keine Seitenverschiebungen der Probe während der Druckverformung stattfinden konnten. Die Probenform war dabei für die Qualität der Spannung-Verformungs-Diagramme nicht so wichtig, wie bei Standarddruckversuchen, denn die martensitische Fließgrenze ist bedeutend kleiner als die echte plastische Fließgrenze.

3. Experimentelle Daten

3.1 Die Form und das Innere der ferroelastischen Hystereseschleifen

Die Zug-Druck-Versuche an Proben im martensitischen Zustand ($T < M_f$) weisen eine Hysterese zwischen Zug- ($\sigma > 0$) und Druck- ($\sigma < 0$) fließgrenzen auf den Verformungsdiagrammen (Abb. 1 a-c) auf.

Folgende allgemein spezifische Merkmale der ferroelastischen Hysterese sind festgestellt worden:

- eine im Verhältnis zu der Verformungsachse (Null-Spannungsachse) symmetrische Form der Hystereseschleifen, die in einer idealisierten Darstellung als ein aus zwei Dreiecken von der Zug- und Druckseiten (Proben 1-4) oder ein aus einem inneren Parallelogramm (die im Teil III untersuchte latente Hysterese) und zwei Dreiecken bestehendes Parallelogramm betrachtet werden kann;
- Unabhängigkeit der Hystereseparameter von der Temperatur;
- bis ins Detail gehende Ähnlichkeit zwischen der ferroelastischen (Abb. 1 c, 2a) und ferromagnetischen Hysterese (Abb. 2b);

Das durch die partiellen Zyklen untersuchte Innere der ferroelastischen Hysterese kann durch Existenz folgender Merkmale verallgemeinert beschrieben werden:

- innere Elastizität bei der Rückkehr von der Zug- bzw. Druckseite in die Hysterese hinein;

- innere Zug- und Druck-Fließlinien;
- eine nah an der Verformungsachse (Null-Spannungsachse) ligende Diagonale, die durch die Schnittpunkte der linear extrapolierten inneren Elastizitäts- und Fließlinien gebildet wird;
- Kongruenz der inneren Hystereseschleifen und der Haupthystereseschleife bei großen Verformungsamplituden, die durch Parallelität der Fließlinien nachgewiesen wird.

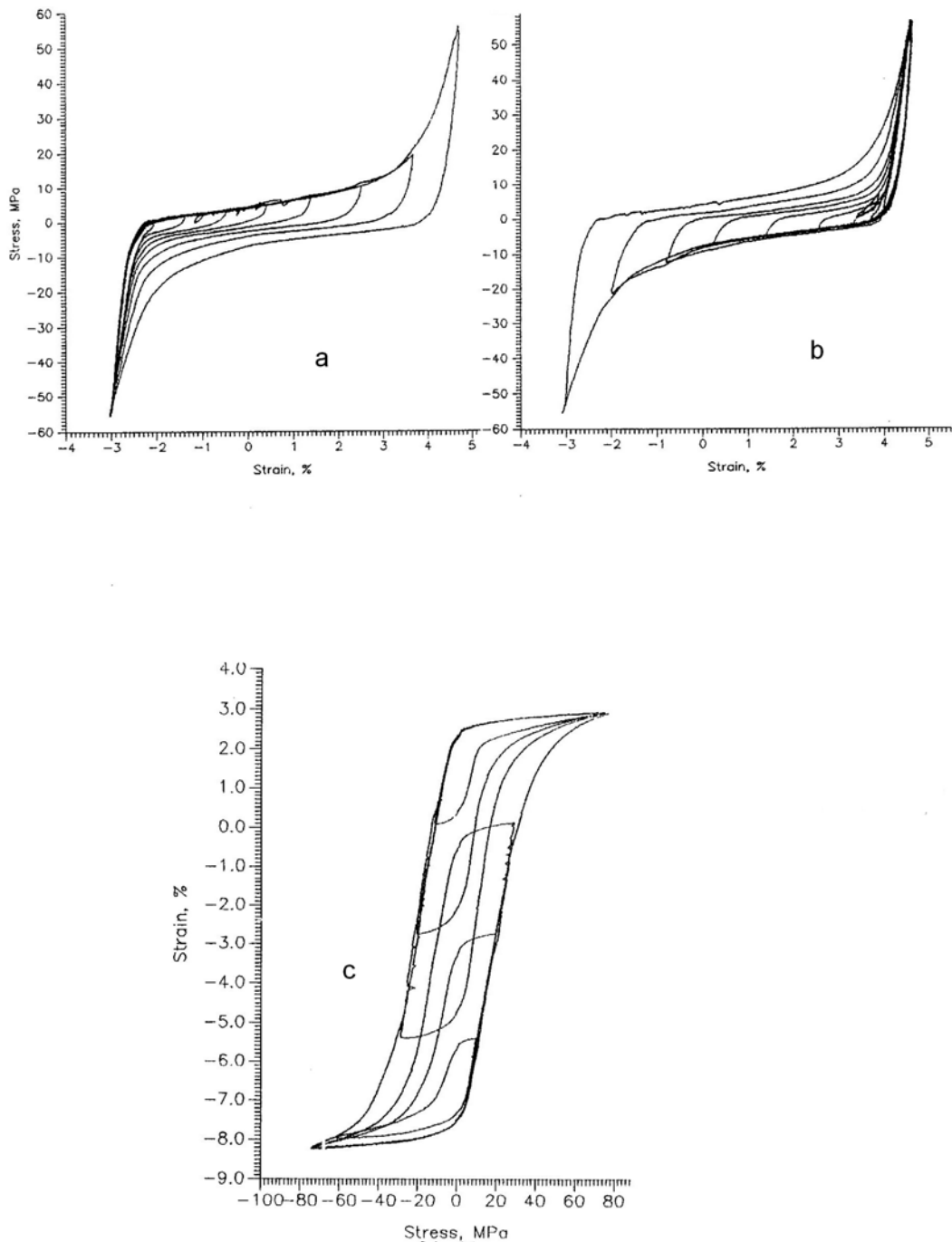


Abb. 1. Partielle Verformungszyklen der Probe 2 mit Umkehrstellen auf der Zug- (a) und Druckseite (b) und der Probe 4 auf beiden Seiten (c-ferromagnetische Achsendarstellung)

Die innerhalb der ferroelastischen Hystereseschleifen gefundene Diagonale entspricht dem globalen mechanischen Gleichgewicht einer Mischung aus M^+ (entspricht der Monodomäne des Martensits auf der Zug-Seite) und M^- (die Monodomäne auf der Druckseite) Martensitvarianten unter einer Außenspannung in Abwesenheit des chemischen Terms in der Bilanz der treibenden Kräfte, denn diese Monodomänen des Martensits unterscheiden sich weder im thermodynamischen Sinne - es gibt keine Entropiedifferenz, noch im symmetrischen Sinne - es gibt einen makrosymmetrischen Unterschied zwischen beiden, wenn eine kristallografische Richtung durch die Außenspannung bevorzugt wird.

Die Abwesenheit jeder Steigung dieser Diagonale weist auf das indifferente globale Gleichgewicht der Martensitdomänen hin, während das metastabile, den Fließlinien entsprechende Gleichgewicht durch das Zusammenwirken der Domänen miteinander oder mit Strukturdefekten (das Blockieren der Innengrenzen) zustandekommt, wie man es aus der Orientierungsabhängigkeit der Hysterese schließen kann. In dem idealen Fall der leichten Verformungsachse weist die Probe 1 kaum Hysterese und Festigkeit auf.

3.2 Quantitative Hystereseparameter

Eine ferroelastische Hystereseschleife wird durch folgende Parameter beschrieben:

- ihre Breite $\Delta\sigma$ (die Spannungsamplitude zwischen den Zug- und Druck-Fließlinien);
- ihre Länge $\Delta\varepsilon$ (die Verformungsamplitude zwischen den Elastizitätsbranchen);
- ihre durch den Festigkeitskoeffizienten in einer Energiedarstellung beschriebene Steigung:

$$k_{\sigma}^f = \frac{1}{\rho} \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \approx \frac{\Delta\sigma}{\rho\Delta\varepsilon} \quad (1)$$

wobei ρ die spezifische Legierungsdichte ist (die letzte Gleichung ist für eine idealisierte Hystereseschleife wahrhaft);

- die während eines kompletten Zyklus dissipierte Energie (durch die in die Hystereseschleife eingeschlossene Fläche berechnet):

$$w_D^f = \frac{\Delta\sigma \cdot \Delta\varepsilon}{\rho} \quad (2)$$

All diese Parameter für die untersuchten Legierungen sind in die Tabelle 2 gesammelt worden.

3.3 Vergleich mit der ferromagnetischen Hysterese, die Orientierungsabhängigkeit und die dissipierte Energie

Die vollkommene Ähnlichkeit der ferroelastischen und ferromagnetischen Hystereseschleifen (Abb. 2 a, b) ist bemerkenswert, aber auch leicht zu verstehen, denn es handelt sich in beiden Fällen um die Umgruppierung (Rearrangement) von Domänen einer Phase mit der niedrigen Symmetrie (oder Tieftemperaturphasen) unter der Wirkung einer Außenkraft. Dies läßt auch die ferroelastische Hysterese in Begriffen des Magnetismus besser verstehen und beschreiben.

Eine wichtige Charakteristik der ferroelastischen Hysterese ist die Hysteresebreite, die für die Formgedächtnislegierungen als die mechanische Koerzitivkraft bezeichnet werden kann. Man kann vermuten, daß diese Koerzitivkraft, genauso wie in Ferromagneten, mit dem Blockieren von martensitischen Zwillingsgrenzen verbunden ist. Die in unseren Experimenten festgestellte Unabhän-

gigkeit der ferroelastischen Hysterese von der Temperatur stimmt ebenso mit der Abwesenheit solcher Abhängigkeit für die ferromagnetische Hysterese überein.

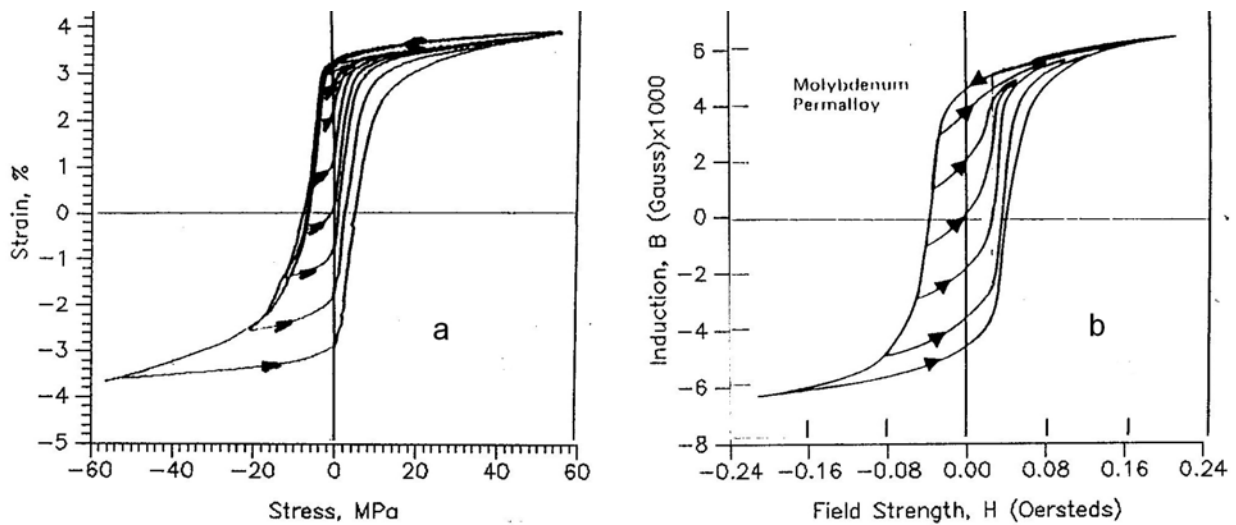


Abb. 2 Ferroelastische (c - Probe 2) und ferromagnetische (b - [3], im Original [4]) Hysterese

Die Orientierungsabhängigkeit der Hysterese ist für die ferromagnetischen Legierungen bekannt, die in der Regel die Achse der leichten Magnetisierung aufweisen. Die Wirkung des magnetischen Feldes dieser Achse entlang führt zu der maximalen Sättigungsmagnetisierung bei minimalen hysteretischen Energieverlusten. Es gibt so eine Achse der leichten ferroelastischen Verformung auch in den Formgedächtnislegierungen, wie es hier experimentell gezeigt worden ist. Diese Achse ist $[100]_{B2}$ in den untersuchten Einkristallen mit dieser Umwandlungskristallographie (die Umwandlungsschubsysteme sind $\{110\}[110]$). Die auf den unterschiedlich orientierten Proben 1-3 aufgenommenen Hystereseschleifen unterscheiden sich drastisch voneinander (Abb. 3, Tabelle 2).

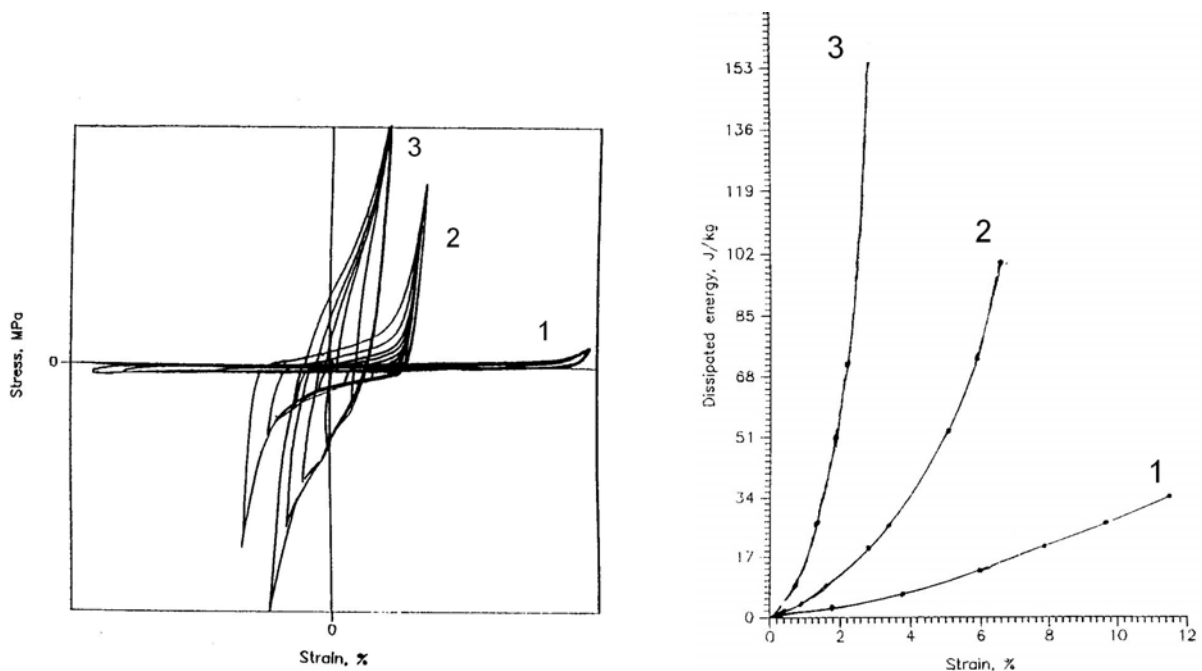


Abb. 3 Orientierungsabhängigkeit der ferroelastischen Hysterese Proben 1-3.

Abb. 4 Abhängigkeit der dissipierten Energie von Verformungszyklusamplitude

Die Orientierung $[100]_{B2}$ der Verformungsachse kann als die günstigste für diese Legierungen, während die Orientierung $[111]_{B2}$ die ungünstigste, betrachtet werden, denn der Festigkeitskoeffizient und die Hysterese sind minimal bei der maximalen Hystereselänge für Probe 1 und maximal bei der minimalen Hystereselänge für Probe 3. Die Hysterese von Probe 2 stellt einen Zwischenfall dar. Eine ähnliche Orientierungsabhängigkeit der Hysteresebreite und der martensitischen Verformung wurde bereits auf NiTi-Mehrkristallen mit der Textur gefunden worden [5].

Abhängigkeit der in einem Verformungszyklus dissipierten Energie w_D^f von der ferroelastischen Verformung kann durch Integrieren der empirischen Verformungsabhängigkeit der mechanischen Spannung:

$$\sigma_f = \sigma_0 + k_\sigma^f \cdot \varepsilon_f \quad (3)$$

berechnet werden: $w_D^f = 2 \int \sigma \cdot d\varepsilon = 2 \int (\sigma_0 + k_\sigma^f \cdot \varepsilon) d\varepsilon = \sigma_0 \cdot \varepsilon + k_\sigma^f \cdot \varepsilon^2, \quad (4)$

wobei σ_0 im allgemeinen die Fließgrenze ist (hier $\sigma_0 = 0$), und $\sigma_0 \cdot \varepsilon = w_D^p$ der latenten Hysterese entspricht (Teil III). Parabolische Abhängigkeiten der dissipierten Energie von der Verformung sind auf der Abbildung 4 dargestellt. Es ist auch bekannt, daß die für die Umgruppierung von magnetischen Domänen notwendige Magnetisierungsenergie durch die parabolische Abhängigkeit von der Magnetisierung beschrieben wird [6].

Was man aus der ferroelastischen Hysterese ganz deutlich sehen kann, ist die Abwesenheit der Speicherung der elastischen Energie im Sinne der Verschiebung von Fließgrenzen durch die Steigung von Fließlinien. Der von der Verformung parabolisch abhängigen Term, der nach seiner Form der elastischen Energie mit einem fiktiven Elastizitätsmodul k_σ^f der Martensitvariantenmischung entspricht, beschreibt gleichzeitig die komplette während eines Verformungszyklus dissipierte Energie. Wenn keine Steigung der Fließlinie, also dem Thermoelastizitätsmodell entsprechend keine Speicherung der elastischen Energie, stattfindet, findet auch keine Energiedissipation statt, und die Trajektorie des Umorientierungsprozesses liegt ganz nah an der wagerechten Linie des indifferenten globalen Gleichgewichts, die der Maxwell'schen Linie aus der Gastheorie ähnlich ist, wie es für die Probe 1 der Fall ist. Der in den Thermoelastizitätsmodellen simulierte Fall der großen Steigung ohne die dissipativen Energieverlusten ist angesichts dieser experimentellen Ergebnisse kaum vorstellbar

Tabelle 2 Die Parameter der ferroelastischen Hysterese

Nr.	$\Delta\varepsilon_f$	$\Delta\sigma, MPa$	$k_\sigma^f, \frac{kJ}{kg}$	$w_D^f, \frac{J}{kg}$
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	47.2	530.0

Literatur:

1. L. Delaey et al, Metals Forum, 4(1981)164
2. V. Prieb. J. de Physique IV, suppl. no. 11, 1 (1991) C4-317.
3. J.S. Cory and J.L. McNicolson, Jr., J. Appl. Phys. 58(1985)3282
4. R.M. Bozorth, Ferromagnetism (Van Nostrand, 1968).
5. V. Prieb, Yu.I. Paskal et al, Metalloved. Therm. Obrab. Met. 9(1979)62.
6. D.C. Jiles and D.L. Atherton, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2115.