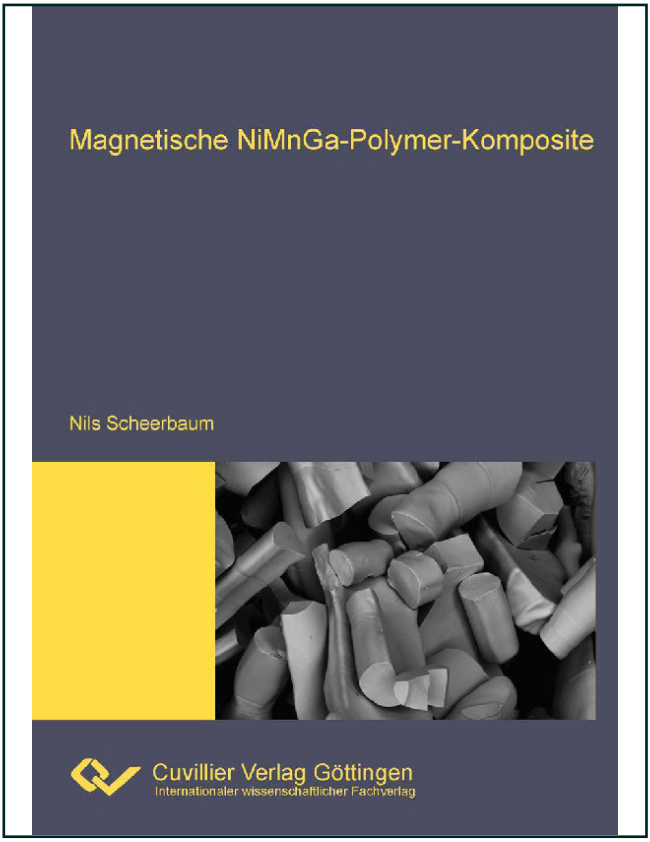
Nils Scheerbaum (Autor)

Magnetische NiMnGa-Polymer-Komposite



https://cuvillier.de/de/shop/publications/881

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Kapitel 2

Grundlagen

Zum Thema Metallphysik wird hauptsächlich Bezug genommen auf die Textbücher von *Haasen* [6], *Gottstein* [7] sowie *Hornbogen* und *Warlimont* [8]. Die entsprechenden Übersichtsarbeiten zum Thema magnetische Formgedächtnislegierungen sind von *O'Handley et al.* [9], *Vasil'ev et al.* [10], *Söderberg et al.* [11] oder *Heczko et al.* [12] veröffentlicht worden.

2.1 Martensitische Phasenumwandlungen und Zwillingsgrenzen

Die martensitische Phasenumwandlung ist eine diffusionslose und scherdominierte Phasenumwandlung im festen Zustand hin zu einer neuen Kristallstruktur [6, 8]. Sie ist der Zwillingsbildung sehr ähnlich, bei der jedoch die Kristallstruktur erhalten bleibt. Die Namensgebung erfolgt nach *A. Martens*, der diese Form der Umwandlung erstmals im Fe-C System durch Abschrecken beobachtete. Die Hochtemperaturphase wird als Austenit bezeichnet, die sich beim Abkühlen durch eine martensitische Umwandlung in den Martensit umwandelt. Die Umwandlung von Austenit in Martensit entspricht im wesentlichen einer Scherung entlang einer unverzerrt bleibenden Ebene, der Habitusebene. Die Habitusebene ist dem Austenit und Martensit gemeinsam, wodurch Austenit und Martensit immer eine bestimmte Orientierungsbeziehung zueinander haben. Die martensitische Umwandlung ist eine Umwandlung 1. Ordnung, d.h. sie vollzieht sich durch Keimbildung und -wachstum. Da sich bei der Umwandlung die Kristallstruktur ändert, verursacht die martensitische Umwandlung eine Formänderung und dadurch Verspannungen im umgebenden Austenit. Diese können entweder durch Gleitung oder durch Zwillingsbildung innerhalb des oft nadel-, platten- oder linsenförmigen Martensits kompensiert werden.

Das thermodynamische Gleichgewicht, bei denen Austenit und Martensit die gleiche freie Enthalpie besitzen, ist für die Vorwärtsumwandlung (Austenit zu Martensit) und die Rückwärtsumwandlung (Martensit zu Austenit) verschieden. Der Unterschied ergibt sich im wesentlichen durch die elastischen Verzerrungsenergien bei der Martensitbildung. Nach *Tong et al.* lassen sich die thermodynamischen Gleichgewichtstemperaturen für die

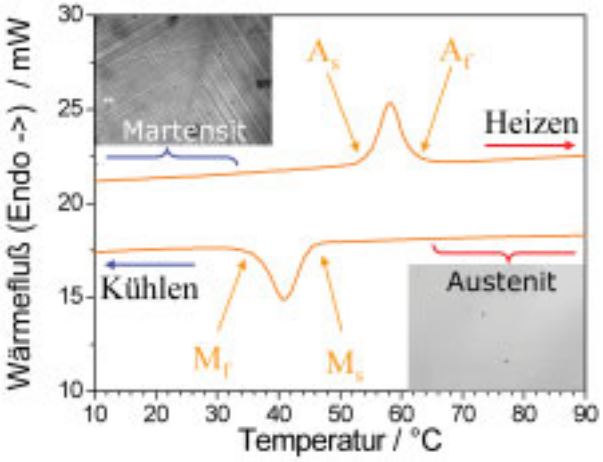


Abbildung 2.1: DSC-Messung mit ±10 K/min an $Ni_{51}Mn_{27}Ga_{22}$. Die martensitischen Umwandlungstemperaturen sind gekennzeichnet.

Vorwärts- ($T_0^{A\to M}$) und für die Rückwärtsumwandlung ($T_0^{M\to A}$) abschätzen zu [13]

$$T_0^{A\to M} = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \text{ und } T_0^{M\to A} = \frac{1}{2}(M_f + A_s). \tag{2.1}$$

Dabei gilt $T_0^{A\to M} \geq T_0^{M\to A}$. Die Umwandlung von Austenit in Martensit startet bei Abkühlung jedoch nicht bei $T_0^{A\to M}$. Die thermodynamische Triebkraft für die Bildung von Martensitkeimen ist erst nach einer Abkühlung auf die Martensitstarttemperatur $M_s < T_0^{A\to M}$ vorhanden. Mit weiterer Abkühlung wandelt immer mehr Austenit in Martensit um. Bei der Martensitendtemperatur M_f (Martensit Finish) ist die Umwandlung vollständig und es liegt reiner Martensit vor. Gleichermaßen startet die Rückwärtsumwandlung zum Austenit erst bei der Austenitstarttemperatur $A_s > T_0^{M\to A}$ und ist bei der Austenitendtemperatur A_f (Austenit Finish) beendet (Abb. 2.1). In dieser Arbeit wird die Gesamtheit aller charakteristischen Temperaturen der martensitischen Umwandlung (M_s, M_f, A_s, A_f, $T_0^{A\to M}$, $T_0^{M\to A}$) abkürzend als T_m bezeichnet, ebenso speziell die gemittelte thermodynamische Gleichgewichtstemperatur

$$T_m = (T_0^{A\to M} + T_0^{M\to A})/2 = (M_s + M_f + A_s + A_f)/4\ . \tag{2.2}$$

Die bei der martensitischen Umwandlung häufig gebildeten Zwillingsgrenzen sind spezielle Korngrenzen mit besonders vielen Koinzidenzplätzen entlang der Korngrenze. Koinzidenzplätze oder -gitterpunkte sind die Gitterplätze, die beiden Kristallen gemein sind. Ein Spezialfall ist die kohärente Zwillingsgrenze, die nur aus Koinzidenzplätzen besteht und spiegelsymmetrisch zwischen den beiden Kristallen vermittelt (Abb. 2.2). Die Zwillingsgrenzen sind demnach niederenergetische Korngrenzen mit guter Passung der beiden angrenzenden Kristallite. Im Vergleich dazu haben normale Korngrenzen im Allgemeinen Versetzungen, Verzerrungsfelder und verschieden große Atomabstände.

Spezielle Korngrenzen sind in der Regel beweglicher als normale Korngrenzen. Für hochreine Metalle kann die Beweglichkeit für normale Korngrenzen ähnlich der von Zwillingsgrenzen sein. Jedoch scheint durch Verunreinigungen mit Fremdatomen die Beweglichkeit

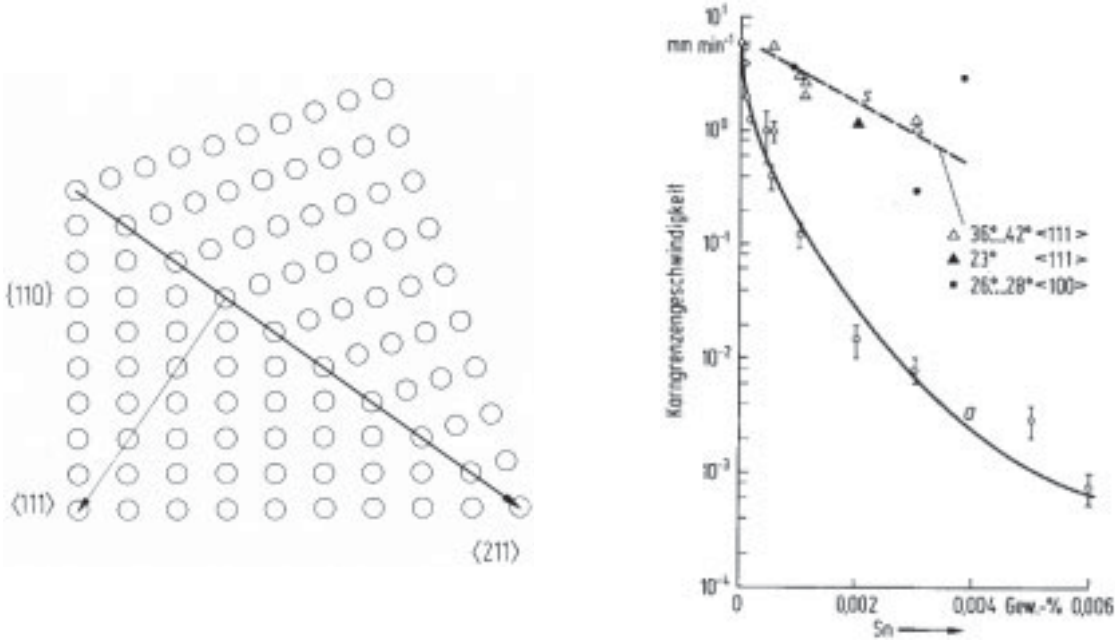


Abbildung 2.2: Kohärente Zwillingsgrenze in einem kfz Gitter (links) und Korngrenzenwanderungsgeschwindigkeit von speziellen (s) und zufällig orientierten (a) Korngrenzen in Blei bei 300°C (rechts) [6].

von Zwillingsgrenzen nicht so stark abzufallen wie für normale Korngrenzen (Abb. 2.2). Fremdatome werden sich bevorzugt in den Verzerrungsfeldern der normalen Korngrenzen wiederfinden und diese dadurch festhalten. Zwillingsgrenzen hingegen können durch ihre gute Passung viel schlechter Fremdatome aufnehmen. Treffen Zwillingsgrenzen bei der Bewegung auf ein Fremdatom, werden sie gestoppt, können sich aber in die entgegengesetzte Richtung frei bewegen. Die Verformung durch Zwillingsgrenzenbewegung in ursprünglicher Richtung kann entweder durch andere vorhandene oder neu generierte Zwillingsgrenzen erfolgen.

2.2 Magnetfeldinduzierte Umorientierung

Prinzip

Abbildung 2.3a zeigt einen fiktiven Bikristall mit einer tetragonalen (hier in 2D) Kristallstruktur, dessen zwei Körner durch eine bewegliche Großwinkelkorngrenze verbunden sind. Eine horizontal wirkende Kompressionsspannung führt im Bikristall zu einer plastischen Verformung durch Bewegung der Korngrenze nach rechts. Das vergrößert den Volumenanteil der blauen Orientierung. Eine horizontale Zugspannung führt zur Korngrenzenbewegung nach links, was den Volumenanteil der roten Orientierung erhöht. Eine Korngrenzenbewegung führt so zu einer Längen- bzw. Gestaltänderung des Bikristalls. Wie in Kapitel 2.1 ausgeführt sind Großwinkelkorngrenzen im Allgemeinen nicht leicht beweglich, wohl aber die speziellen Korngrenzen, die Zwillingsgrenzen (Abb. 2.3b). Eine plastische Verfor-

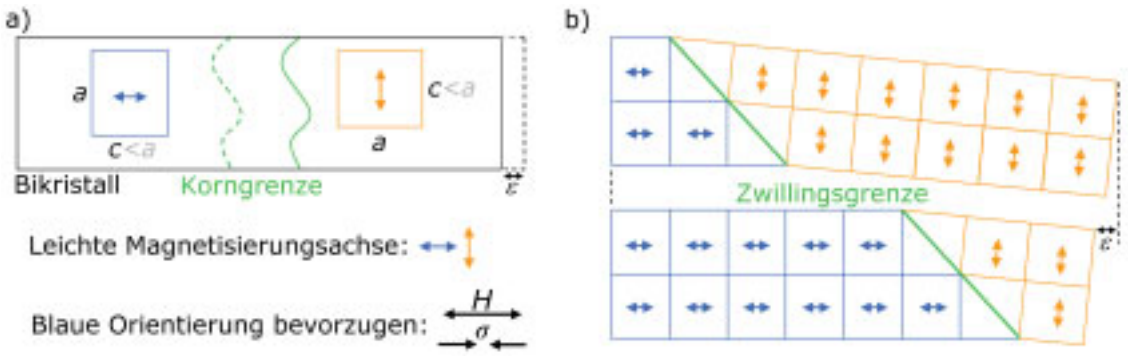


Abbildung 2.3: a) Bewegen einer Großwinkelkorngrenze führt zur Ausdehnung eines Bikristalls. b) Das gleiche gilt für die spezielle Korngrenze, die Zwillingsgrenze. Zwillingsgrenzen können besonders beweglich sein.

mung durch Zwillingsgrenzenbewegung kann durch eine mechanische Spannung, aber auch durch ein von außen angelegtes Magnetfeld hervorgerufen werden, was im Folgenden näher besprochen wird.

Für eine einachsige magnetokristalline Anisotropie (K_u: Anisotropiekonstante) dreht ein angelegtes Magnetfeld $\vec{H}$ das magnetische Moment $\vec{M}$ (vom Betrag M_{sat}: Sättigungsmagnetisierung) aus der Vorzugslage bis zum Winkel θ. Der Winkel θ ergibt sich aus der Gleichheit der gegeneinander wirkenden Drehmomente, resultierend aus Zeemanenergie $-\vec{M} \cdot \vec{H}$ und Anisotropieenergie $K_u \sin^2(\theta)$. Liegen, z.B. wie in Abbildung 2.3b, zwei Zwillingsvarianten mit einer Misorientierung von etwa 90° vor, deren leichte Magnetisierungachse jeweils entlang der kurzen c-Achse liegt, führt nach *O'Handley* ein angelegtes Magnetfeld zu unterschiedlichen freien Energien g_i der zwei Zwillingsvarianten i=1,2 [14]

$$g_i = -\vec{M}_i \cdot \vec{H} + K_u \sin^2(\theta_i) + \sigma e + (1/2)Ce^2 \ . \tag{2.3}$$

Ebenfalls berücksichtigt sind dabei die mechanischen Energiebeiträge der externen Spannung σe und der internen elastischen Energiedichte $(1/2)Ce^2$ (C ist die Festigkeit des Martensits mit mobilen Zwillingsgrenzen).

Wird das Magnetfeld H parallel zur c-Achse des blauen Zwillings angelegt, ist die Zeemanenergie (für $H < H_a = 2K_u/(\mu_0 M_{sat})$) und die Anisotropieenergie (für $H > 0$) für den roten Zwilling größer. Die Summe der freien Energien kann durch Vergrößern des Volumenanteils des blauen Zwillings minimiert werden, wodurch eine Kraft nach rechts auf die Zwillingsgrenze wirkt. Der Energieunterschied Δg_i der beiden Zwillinge im Feld wird mit steigendem H größer. Die Obergrenze des Energieunterschieds Δg_i und damit die maximale, magnetische Schubspannung auf die Zwillingsgrenze τ_{mag}^{max} ist durch die Anisotropieenergie K_u gegeben und wird für sättigende Magnetfelder $H \geq H_a$ erreicht. Eine magnetisch induzierte Zwillingsgrenzenbewegung ist möglich, wenn [15, 12]

$$\tau_{mag}^{max} = \frac{\Delta g_i^{max}}{s} = \frac{K_u}{s} > \tau_{Zw}. \tag{2.4}$$

Dabei sind τ_{Zw} die Spannung, die mindestens notwendig ist um Zwillingsgrenzen zu bewegen (Zwillingsspannung) und s die Zwillingsscherung [9]

$$s = \frac{1}{2}(\frac{a}{c} - \frac{c}{a}). \tag{2.5}$$

Die intrinsische Größe der Sättigungsmagnetisierung M_{sat} bestimmt die „Effizienz“ des angelegten Magnetfelds H. Je größer M_{sat}, desto größer ist der Energieunterschied für ein gegebenes H.

Ein horizontal angelegtes, den blauen Zwilling begünstigendes Magnetfeld führt zur Zwillingsgrenzenbewegung nach rechts und damit zum Verkürzen des Bikristalls (Abb. 2.3b). Gleichermaßen bewirkt das Anlegen eines Magnetfelds in vertikaler Richtung eine treibende Kraft auf die Zwillingsgrenze in entgegengesetzer Richtung und führt somit zur Ausdehnung des Bikristalls. Die erreichbare Dehnung durch eine magnetfeldinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung in einem realen Einkristall ist frequenzabhängig [16].

Die Idee, dass durch ein Magnetfeld Zwillingsgrenzen bewegt werden können, wurde wahrscheinlich zum ersten Mal 1996 von *Ullakko* veröffentlicht [17]. Im selben Jahr erfolgte dann von *Ullakko et al.* auch der Beweis mit 0,2% Dehnung in einem Ni_2MnGa-Einkristall [1]. Legierungen, die diesen Effekt zeigen, werden seit dem als Magnetische Formgedächtnislegierungen (MSM-Legierungen: magnetic shape memory alloys) und der Effekt als MSM-Effekt bezeichnet. Der MSM-Effekt kann zu einer magnetfeldinduzierten Dehnung (MFIS: magnetic field induced strain) führen. Die Bezeichnung als MSM-Legierung ist gerechtfertigt, da es sich um Formgedächtnislegierungen handelt, die zusätzlich magnetisch sind (meist ferromagnetisch). Formgedächnislegierungen sind alle die Legierungen, die eine thermoelastische, d.h. reversible, martensitische Phasenumwandlung und bewegliche Zwillingsgrenzen in der Martensitphase besitzen. Der MSM-Effekt kann jedoch präziser mit den ebenso üblichen Begriffen Magnetoplastizität [18, 19] und magnetfeldinduzierte Korngrenzenbewegung bzw. Umorientierung (MIR: magnetically induced reorientation [20]) bezeichnet werden. In dieser Arbeit wird der Effekt mit MIR und die den Effekt zeigenden Legierungen als MSM-Legierungen bezeichnet.

Das am intensivsten untersuchte MSM-Legierungsystem ist das ternäre Ni-Mn-Ga. Aber auch viele andere MSM-Legierungssysteme wurden untersucht, wie z.B. Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Co-Al, Ni-Co-Ga, Ni-Mn-Al, Ni-Mn-In(-Co) oder Ni-Fe-Ga(-Co) [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

Dehnung

Für ein tetragonales oder orthorhombisches Kristallsystem ergibt sich die theoretische Maximaldehnung ϵ_0 durch Zwillingsgrenzenbewegung zu

$$\epsilon_0 = 1 - (c/a). \tag{2.6}$$

Die lange Achse a verkürzt sich um den Faktor c/a und gleichermaßen verlängert sich die kurze Achse c um den Faktor a/c. Um diese Dehnung zu erreichen darf das MSM-

Aktuaturelement (hier der Einkristall) nicht fixiert sein. Im Realfall kann das jedoch sinnvoll sein. Die Missorientierung über eine Zwillingsgrenze $2\arctan(c/a)$ ist immer $\leq 90°$. Im folgenden wird eine Abschätzung unternommen, inwieweit eine Fixierung des Kristalls die nutzbare Dehnung beeinflusst. Da diese Abschätzung speziell für die praktische Auslegung eines Aktuators, aber weniger für die grundlegenden Materialfragen in dieser Arbeit von Interesse ist, soll hier das Ergebnis vorweggenommen werden. Das Fixieren verringert die mögliche Maximaldehnung. Wie stark ist auch von der Form des Einkristalls abhängig. Hauptgrund ist hier nicht die $\leq 90°$ Missorientierung zwischen den Zwillingen. Der daraus resultierende Winkel α ist typischerweise klein, $\alpha \leq 6°$, und hat dadurch einen geringen Einfluss auf die Dehnung. Hauptgrund ist vielmehr, dass durch die Fixierung ein Teil des Kristalls inaktiv bleibt. Das gilt für Einkristalle. Für Polykristalle und Komposite hat eine Fixierung einen viel geringeren Einfluss auf die Dehnung.

Zur Abschätzung wird der Zustand in Abbildung 2.4 betrachtet. Der Kristall ist auf der einen Seite fixiert, z.B. ist er an der linken Stirnfläche angeklebt. In der 2D Betrachtung hat der Kristall n Einheitszellen in der Höhe und m Einheitszellen in der Länge. Im Ausgangszustand besteht der Kristall jeweils nur aus einer der beiden Zwillingsvarianten (Kristalllänge l_0: $m \cdot c$ in Abb. 2.4a und $m \cdot a$ in Abb. 2.4b). Kommt es im gesamten freien Bereich des Kristalls zu MIR, entweder durch ein vertikales (Abb. 2.4a) oder durch ein horizontales Magnetfeld (Abb. 2.4b), ergibt sich eine Dehnung von

$$\text{a)} \quad \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{m \cdot a \cdot \cos(\alpha) - m \cdot c}{m \cdot c} = \frac{a}{c} \cdot \cos(\alpha) - 1 \tag{2.7}$$

$$\text{b)} \quad \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{n \cdot a + (m-n) \cdot c \cdot \cos(\alpha) - m \cdot a}{m \cdot a} = \frac{n}{m} - 1 + (1 - \frac{n}{m}) \cdot \frac{c}{a} \cdot \cos(\alpha), \tag{2.8}$$

mit $\alpha = 90° - 2\arctan(c/a)$. Typische Parameterwerte sind beispielsweise (siehe Abschnitt 2.3) $a = 0,594$ nm, $c = 0,558$ nm und $c/a = 0,94$ im Martensit sowie $a = 0,583$ nm im Austenit mit der Kristalldimension $(2 \cdot 2 \cdot 20)$ mm^3 (entspricht $n/m = 0,1$). Im Martensit ergibt sich somit die kürzeste und die längste Kristalllänge zu $l_0 = m \cdot c = 19,156$ mm und $l_0 = m \cdot a = 20,378$ mm. Die Differenz der beiden Kristalllängen $\Delta l = 1,222$ mm ist die theoretische Maximaldehnung nach Gleichung 2.6. Sie entspricht einer $\Delta l/l_0 = 6\%$ Verkürzung der längsten Kristalllänge ($l_0 = 20,378$ mm) und einer $\Delta l/l_0 = 6,383\%$ Verlängerung der kürzesten Kristalllänge ($l_0 = 19,156$ mm).

Für das Beispiel in Abbildung 2.4 ergeben sich die maximalen Dehnungen zu $\Delta l = 1,184$ mm (Abb. 2.4a, Gl. (2.7)) und $\Delta l = 1,133$ mm (Abb. 2.4b, Gl. (2.8)). Den alleinigen Einfluss des Winkels α erhält man durch Setzen von $n/m = 0$. Das ergibt mit $\Delta l = 1,259$ mm sogar eine leicht größere Dehnung als die von Gleichung (2.6). Im Allgemeinen wird für dieses einfache Beispiel nicht die theoretische Maximaldehnung von $\Delta l = 1,222$ erreicht, wobei die Abweichung $\leq 10\%$ beträgt.