

A pályázat támogatásával végzett munkánk a munkatervnek megfelelően alapvetően az alábbi témakörökre irányult:

1. Nem kémiai szabadenergia járulékok vizsgálata

A pályázat legfontosabb célkitűzése az alakmemória ötvözetekben végbemenő és az alakmemória effektus alapját képező termoelasztikus martenzites átalakulások termodinamikai leírásának tökéletesítése és a modellben szereplő termodinamikai paraméterek kísérleti meghatározása. Az általunk továbbfejlesztett termodinamikai modell szerint [1,2] a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező fázisátalakulás során az anyag un. termoelasztikus egyensúlyi állapotban van. A teljes ΔG szabadentalpia (Gibbs szabadenergia) a ΔG_c kémiai, az E rugalmas és a D disszipatív tagból tevődik össze. Termoelasztikus egyensúlyban ezen mennyiségek térfogat szerinti deriváltjainak az összege 0.:

$$\begin{aligned}\Delta g_c^\downarrow + e^\downarrow + d^\downarrow &= 0 \\ \Delta g_c^\uparrow + e^\uparrow + d^\uparrow &= 0\end{aligned}$$

A fenti összefüggésekben a nyílak a hőmérsékletváltozás irányát jelzik (\downarrow : ausztenit \rightarrow martenzit, \uparrow : martenzit \rightarrow ausztenit átalakulás). Az e rugalmas és a d disszipatív tagok általában a ξ átalakult anyaghányadtól függenek (ξ a martenzitfázis térfogataránya). A fenti egyenletek alapján az átalakulási hőmérsékletek tetszőleges átalakult anyaghányadnál kifejezhetők [3,4]:

$$\begin{aligned}T^\downarrow(\xi) &= T_0 - \frac{d^\downarrow(\xi) + e^\downarrow(\xi)}{-\Delta s_c^\downarrow} \\ T^\uparrow(\xi) &= T_0 - \frac{d^\uparrow(\xi) + e^\uparrow(\xi)}{-\Delta s_c^\downarrow}\end{aligned}$$

A megszokott átalakulási hőmérsékletek (M_s , M_f , A_s , A_f) a fenti összefüggésből kaphatók $\xi=0$ illetve $\xi=1$ értékeknél.

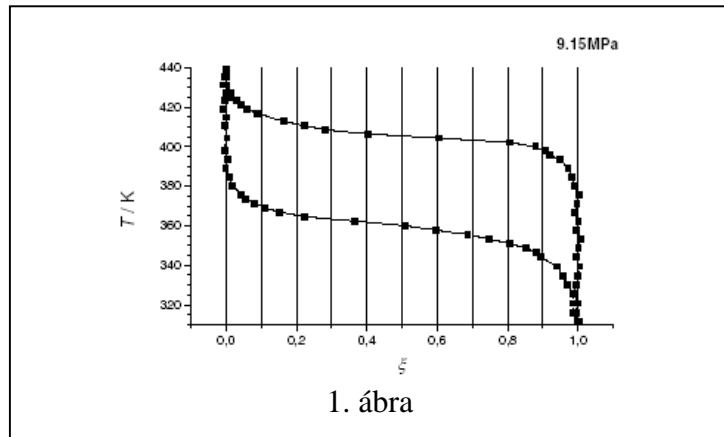
A fenti összefüggések alapján a közvetlenül mérhető $T(\xi)$ függvényekből a nem kémiai szabadenergia járulékok átalakult anyaghányadtól való függése meghatározható. Ha az anyagra egytengelyű feszültség hat akkor a fenti összefüggésben a T_0 termodinamikai egyensúlyi hőmérséklet is eltolódik a Clausius Clapeyron egyenletnek megfelelően:

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_0}{\partial \sigma} &= -\frac{1}{\Delta s_c} \frac{\partial(\sigma V \varepsilon^r(\sigma))}{\partial \sigma} \\ T_0(\sigma) &= T_0(0) - \frac{1}{\Delta s_c} (\sigma V \varepsilon^r(\sigma))\end{aligned}$$

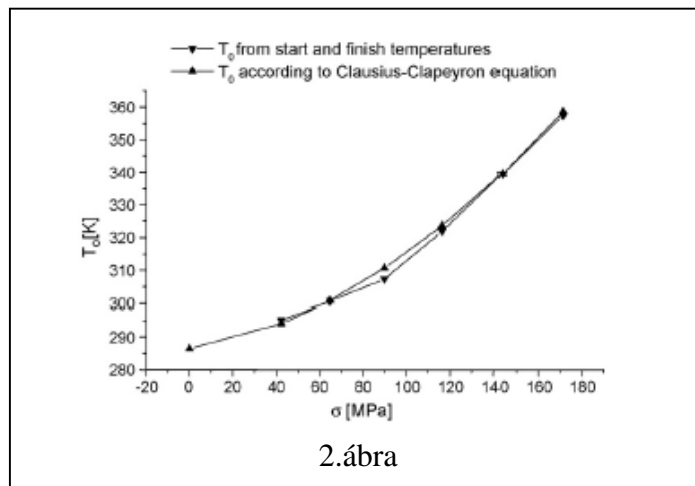
Ha konstans σ húzófeszültség értékeknél mérjük a minta alakváltozását a hőmérséklet függvényében akkor a fenti egyenletekben minden bemenő paramétert kísérletileg meghatározhatunk (1. ábra [3]) és a nem kémiai szabadenergia járulékok meghatározása tetszőleges feszültségi állapot és átalakult anyaghányad mellett is lehetővé válik.

Az 1. ábrán látható mérések polikristályos CuAlNi ötvözetben lettek elvégezve. Ebben az esetben meg kell jegyeznünk, hogy a $T_0(0)$ egyensúlyi hőmérséklet csak becsülhető és a rugalmas energiajárulékok abszolút értéke sem határozható meg.

Mivel a polikristályos mintákon végzett mérésekből a $T_0(0)$ egyensúlyi hőmérséklet pontosan nem határozható meg a továbbiakban ezért az előzőekkel közel azonos összetételű egykristály mintákon folytattuk a kísérleti munkát [4,5]

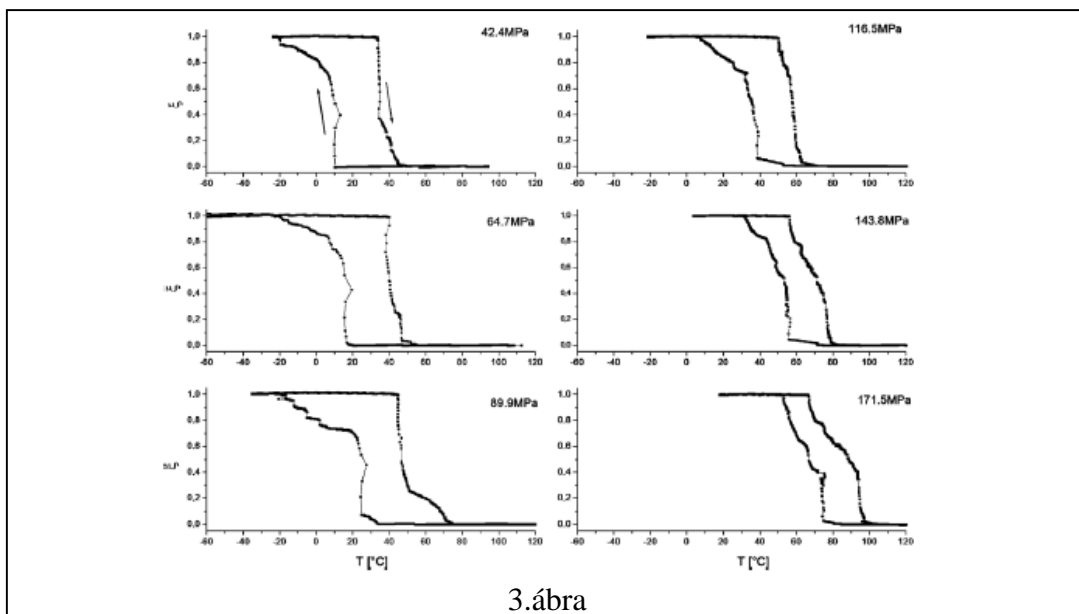


Megmutattuk, hogy az egykristály mintákon végzett mérésekből T_0 meghatározható és így a rugalmas energiategyek abszolút értékének a kiszámítása is lehetővé vált (2. ábra [4])



Az egykristály mintákon végzett mérések megmutatták, hogy az átalakulás lefolyása függ az alkalmazott egytengelyű feszültség szintjétől (3. ábra), ami nukleációs okokra vezethető vissza. Ennek szerepe a polikristályos mintáknál elhanyagolható volt. Ez a modell további módosítását tette szükségessé egy, a disszipatív járulékbba beépülő nukleációs tag bevezetésével. [4].

Az egyensúlyi T_0 hőmérséklet számítása csak bizonyos feszültség szint felett (3. ábra jobb oldal) történhet a klasszikus $T_0 = (M_s + A_f)/2$ összefüggéssel. Alacsonyabb feszültségeknél a $T_0 = (M_s + A_s)/2$ összefüggés alkalmazása a célravezető.



A modell alapján meghatározott fajlagos nem kémiai szabadenergia tagok integrálásával, a teljes átalakulási ciklusra számított integrális mennyiségek a direkt kalorimetriai adatokkal, illetve a hiszterézishurok területéből számított adatokkal megfelelő egyezést mutatnak [4].

A modellt kiterjesztettük a feszültség-indukálta martenzitképződés, illetve a mágneses alakmemória effektus vizsgálatára is. A transzformációt kísérő deformáció és mágnesezettség változások egytengelyű terheléseknél a külső terek függvényei, ami az anyagban terhelés (mágneses tér) hatására bekövetkező martenzitvariáns (domén) átrendeződés következménye. Az átalakulással együttjáró entrópia (Δs_c az idézett összefüggésekben) és fajtérfogatváltozások ugyanakkor a külső terektől (σ , B , stb.) függetlenül állandónak tekinthetők. Az elmondottak alapján a modellalkotásban is különbséget kellett tennünk a termikusan indukált, nem orientált illetve a feszültség indukálta rendezett martenzitsruktúrák között.

$$\varepsilon^{tr} = \varepsilon_T(1 - \eta) + \varepsilon_\sigma \eta$$

ahol az η megoszlási tényező 0 tisztán termikus martenzit esetében és 1 a tisztán feszültség indukálta martenzit képződésénél. A rugalmas és disszipatív fajlagos szabadenergia járulékok feszültségfüggése korrelál az ε^{tr} transzformációs alakváltozás η függésével [6].

Modellünk segítségével igen egyszerűen tárgyalhatók az állandó hőmérsékleten végrehajtott terhelési vizsgálatok. Amennyiben ezeket az A_f hőmérséklet felett hajtjuk végre úgy az átalakulás a feszültségi állapottal kontrollálható. Az ausztenit-martenzit illetve a mertenzit-ausztenit átalakulások megindulásához tartozó kritikus σ_{Ms} és σ_{As} feszültségek a teszhőmérséklettől függenek, ami a modelltől természetes módon levezethető [6]:

$$\sigma_{Ms} = -\left(\frac{\Delta s}{V\varepsilon^{tr}}\right)(T - M_s(0))$$

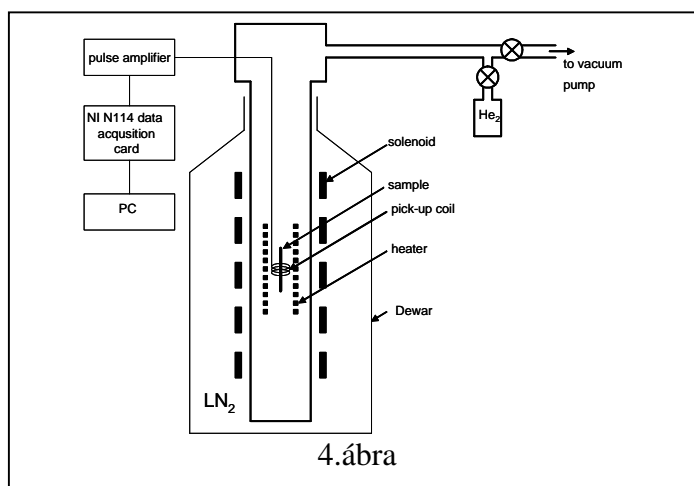
$$\sigma_{As} = -\left(\frac{\Delta s}{V\varepsilon^{tr}}\right)(T - A_s(0))$$

Hasonló összefüggések vezethetők le a mágneses tér hatásának vizsgálatánál is.

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy sikerült egy, a termoelasztikus martenzites átalakulások legfontosabb problémáit jól leíró egyszerű fenomenologikus modellt kifejleszteni, amely a kísérleti eredményekkel jól korreláló következtetésekre vezet.

2. Mágneses alakmemória anyagok Barkhausen-zaj vizsgálata

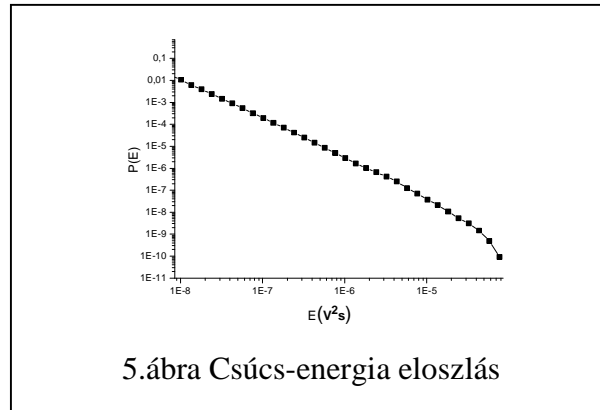
A mágneses alakmemória anyagok (Ni_2MnGa ötvözetek) vizsgálata során kifejlesztettünk egy széles hőmérséklettartományban használható zajmérő rendszert 4.ábra [6]



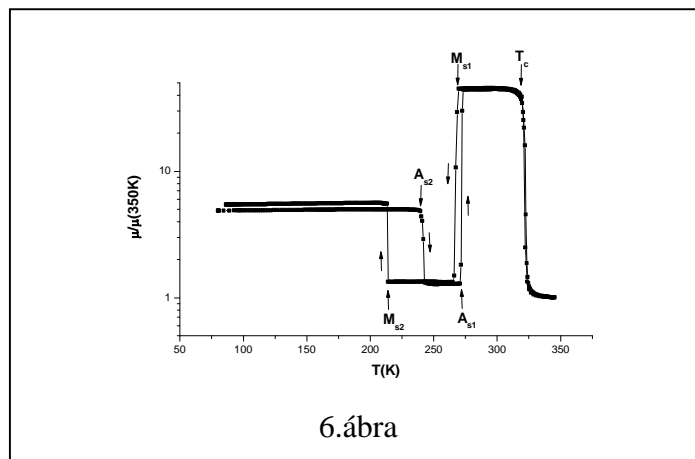
4.ábra

Megmutattuk, hogy a mágneses alakmemória ötvözetekben hőmérséklet hatására bekövetkező martenzites átalakulásokat mágneses zaj kibocsátása kíséri. Megmutattuk továbbá azt is, hogy az emittált zaj hatvány eloszlást követ (6.ábra) és meghatároztuk a zajspektrum legfontosabb jellemzőit [7].

$$P(x) = Cx^{-\alpha} e^{-\frac{x}{t}}$$



A mérési eljárás továbbfejlesztésével lehetővé vált a vizsgált nem-sztöchiometrikus összetételű Ni₂MnGa anyagban végbemenő intermartenzites átalakulások mágneses vizsgálata is. A nagyfrekvenciás permeabilitásmérés különösen alkalmasnak bizonyult az átalakulások követésére (6. ábra) [8]



Az ausztenites és martenzites állapotokban megvizsgáltuk a külső gerjesztés hatására keletkező Barkhausen-zajspektrumokat és megállapítottuk azok legfontosabb paramétereit (α exponens, t levágási érték) [8]

exponent of	austenite (P)	modulated martensite (M)	tetragonal martensite (T)
peak height	2,7±0,2	2,37±0,01	2,4±0,08
peak energy	1,6±0,03	1,76±0,02	1,75±0,05
peak width	2,13±0,1	*	*
peak area	1,48±0,07	2,26±0,2	2,13±0,08

3. Magas transzformációs hőmérsékletű CuAlNi ötvözetek öregedésvizsgálata

A magas átalakulási hőmérséklettel rendelkező rézalapú ötvözetek technikailag jól használható, olcsó alakmemória elemek készítését tennék lehetővé. Elterjedésüket leginkább éppen a magas átalakulási hőmérsékletek miatt bekövetkező nemkívánatos öregedési

folyamatok gátolják. Ennek során a metastabil, martenzites átalakulásra képes ausztenit fázis az egyensúlyi fázisokra esik szét, miáltal az alakmemória tulajdonságot az anyag elveszíti.

A termikus öregedési folyamatot kalorimetriával, röntgendiffrakcióval, mikroszkópos módszerekkel, továbbá ellenállásméréssel vizsgáltuk.

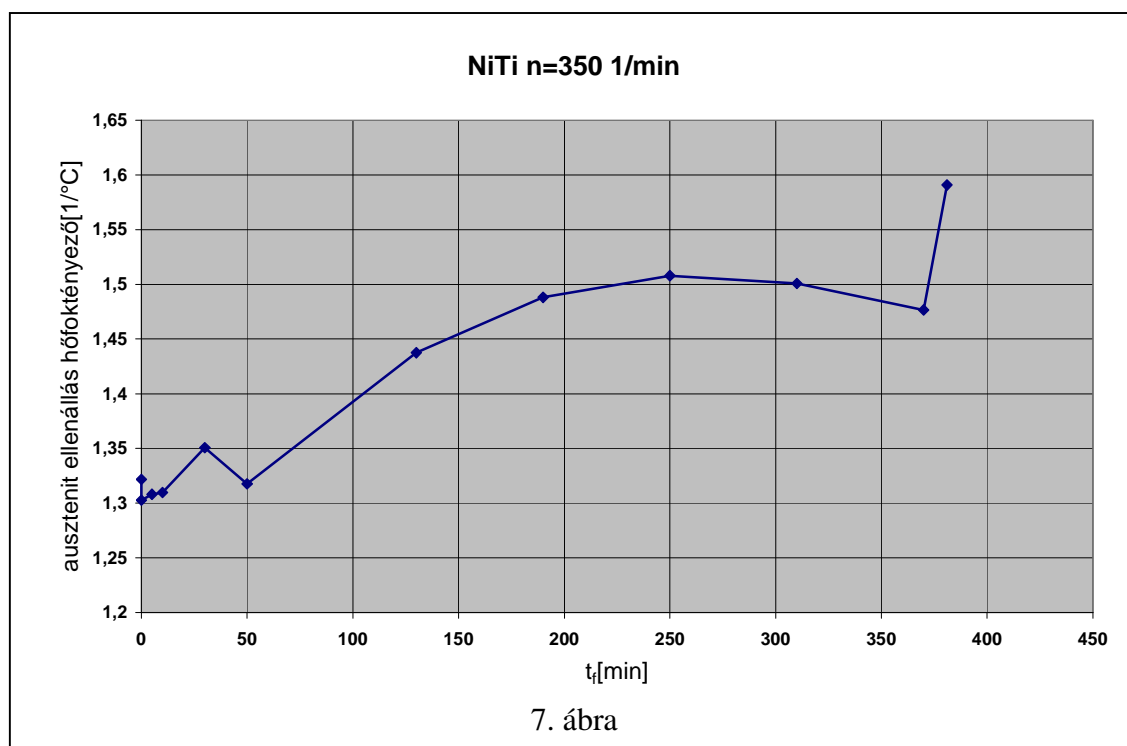
A Cu-13,15Al-3,25Ni és Cu-13,4Al-5Ni ötvözetek összehasonlító vizsgálatai során megállapítottuk, hogy az egyensúlyi $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ átalakulás a DSC mérések során csak az első összetétel esetében volt megfigyelhető. Nagyobb Ni tartalom esetén ez a reakció feltehetően a Ni diffúziót lassító hatásának köszönhetően nem játszódott le [9]. A Ni tartalom növelése tehát javíthatja az anyag öregedéssel szemben mutatott ellenállóképességét.

A kísérleti munka során a DSC görbék kértékelésénél kiderült, hogy a hőáramlásos kaloriméterekre kidolgozott eljárások nem biztosítanak elegendő pontosságot a transzformációs hőmérsékletek megállapításához. A hibák csökkentésére új kiértékelési eljárást és kiértékelő programot dolgoztunk ki. [10]

4. Szuperelasztikus fogászati gyökércsatorna megmunkáló szerszámok fáradásának vizsgálata

A fogászati gyakorlatban alkalmazott NiTi szuperelasztikus gyökércsatorna megmunkáló szerszámok igen nagy fárasztó igénybevételnek vannak kitéve, ezért élettartamuk korlátozott. Az anyag állapotának roncsolásmentes mérésel történő meghatározása nagy jelentőségű lenne a várható élettartam meghatározása szempontjából.

Méréseink során az egyre növekvő ciklusszámú, a valóságos körülményeket szimuláló hajlító-csavaró deformációnak alávetett NiTi próbatesteken ellenállásméréssel igyekeztünk követni a fáradási folyamatot. Várakozásunkkal ellentétben az átalakulási hőmérsékletek nem mutatnak szisztematikus változást a fárasztási ciklusszám függvényében. Az ausztenites állapotban mérhető ellenállás hőfoktényező a fárasztási idő függvényében (7. ábra) általában egy enyhe maximummal rendelkező görbe. Sajnos a mérési eredmények nagy szórása miatt a hőfoktényező értékekből sem tudtunk egyértelmű előrejelzést adni az anyag várható tönkremenetelére.



7. ábra

További problémát jelent az, hogy a gyakorlatban a deformáció általában a szerszám egy kis részére koncentrálódik, így annak hatása egy, a teljes mintán történő mérésével nem, vagy alig mutatható ki. A fenti problémák tisztázása még további méréseket igényel.

Irodalom

- 1 : Method for the determination of non-chemical free energy contributions as a function of the transformed fraction at different stress levels in shape memory alloys
Author(s): Palanki Z, Daroczi L, Beke DL MATERIALS TRANSACTIONS Volume: 46 Issue: 5 Pages: 978-982 (2005)
- 2: Determination of the non-chemical free energy terms in martensitic transformations
Author(s): Daroczi L, Palanki Z, Beke DL Conference Information: International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT05), JUN 13-17, 2005 Shanghai MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING Volume: 438 Special Issue: Sp. Iss. SI Pages: 80-84 (2006)
- 3: Determination of the non-chemical energy terms and the equilibrium transformation temperature (T-0) in CuAlNi poly- and single crystalline alloys
Palanki Z, Daroczi L, Lexcelent C, et al.
MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING Volume: 481 Special Issue: Sp. Iss. SI Pages: 509-512 (2008)
- 4: Determination of the equilibrium transformation temperature (T-0) and analysis of the non-chemical energy terms in a CuAlNi single crystalline shape memory alloy
Palanki Z, Daroczi L, Lexcelent C, et al. ACTA MATERIALIA Volume: 55 Issue: 5 Pages: 1823-1830 (2007)
- 5: On relations between the transformation temperatures, stresses, pressures and magnetic fields in shape memory alloys.
D.L.Beke, L.Daróczi, Z.Palánki, C. Lexcelent
Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies
December 3-5, 2007, Tsukuba, Japan ed.: S. Miyazaki
p583-590 (2008)
- 6: Experimental set-up for measurement of Barkhausen-noise distributions,
L. Daróczi, Z. Balogh, Z. Erdélyi and D. L. Beke, Acta Physica et Chimica Debrecina XXXVIII-XXXIX pp.91-100, (2005)
- 7: Magnetic emission during austenite-martensite transformation in Ni₂MnGa shape memory alloy
Balogh Z., Daróczi L., Harsztosi L., Beke D.L., Lograsso T.A., Schlager D.L. Materials Transactions Vol. 47, No. 3, pp.631-634, (2006)
- 8: Investigation of Barkhausen-noise in Ni₂MnGa
L.Daróczi, A. Bükki-Deme, Z. Balogh, L.Harasztsosi, Z. Erdélyi, D.L. Beke, T.A. Lograsso, D.L. Schlager
Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies
December 3-5, 2007, Tsukuba, Japan ed.: S. Miyazaki
p 607-614 (2008)
9. Examination of the Cu-13,4Al-5Ni Shape Memory Alloy
M. Benke¹, V. Mertinger¹, L. Daróczi²
Közlésre elfogadva, a cikk a Journal of Materials Engineering and Performance (JMPEP) külön számában lesz publikálva.

10. Effects of heat-flux features on the differential scanning calorimetry curve of a thermoelastic martensitic transformation

Benke M, Tranta F, Barkoczy P, et al.

Conference Information: 7th European Symposium on Martensitic Transformations, SEP 10-15, 2006 Bochum, GERMANY MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING Volume: 481 Special Issue: Sp. Iss. SI Pages: 522-525 (2008)