

Die martensitische Phasenumwandlung und deren werkstofftechnische Anwendungen

Herausgegeben von
E. Hornbogen und M. Thumann



INFORMATIONSGESELLSCHAFT · VERLAG

Die martensitische Phasenumwandlung und deren werkstofftechnische Anwendungen

Herausgegeben von
E. Hornbogen und M. Thumann



INFORMATIONSGESELLSCHAFT · VERLAG

Die martensitische Phasenumwandlung und deren werkstofftechnische Anwendungen

Herausgegeben von
E. Hornbogen und M. Thumann



INFORMATIONSGESELLSCHAFT · VERLAG

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	7
L. Delaey, Leuven Die kristallographischen Aspekte der martensitischen Umwandlung	15
E. Hornbogen, Bochum Die Martensittemperatur	35
M. Thumann, Bochum Ermüdung in β -Cu-Zn/Cu-Zn-Al Formgedächtnis-Legierungen	53
R. Gotthardt, Lausanne Dämpfung in Zusammenhang mit der martensitischen Phasenumwandlung	75
S. Eucken, Bochum Ultraschnell abgekühlte Formgedächtnis-Legierungen	95
H. Berns, Bochum Härten und Vergüten von Stählen	117
I. Schmidt, Bochum Reibung und Verschleiß martensitisch umwandelnder Stähle	139
S. Keller, Hamburg-Wilhelmsburg Martensitische Umwandlungen des Eisens im Modell – ein didaktischer Beitrag	157
P. Tautzenberger, D. Stöckel, Pforzheim Anwendung von Formgedächtnis-Legierungen in der Technik	183
F. Baumgart, Selzach Formgedächtnis-Legierungen in der medizinischen Implantattechnik – Möglichkeiten und Grenzen	201
Sachwortverzeichnis	225

ISBN 3-88355-096-5

Vortragstexte einer Fachkonferenz der Deutschen
Gesellschaft für Metallkunde im Institut für Werkstoffe,
Lehrstuhl Werkstoffwissenschaften, Ruhr Universität Bochum,
unter der Leitung von Prof. Dr. Ing. E. Hornbogen, Mai 1985.

© 1986 by Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V.,
Adenauer Allee 21, D-6370 Oberursel 1

Alle Rechte vorbehalten.

Printed in the Federal Republic of Germany

Vorwort

Die martensitische Umwandlung wird seit wohl mehr als 3000 Jahren von den Menschen für die Härtung des Stahls ausgenutzt. Ihre erste bekannte literarische Erwähnung fand sie bei Homer, in dem unerfreulichen Zusammenhang der Blendung des Polyphem durch Odysseus.¹

Über die Jahrtausende blieb die Ursache dieses Vorgangs unbekannt. Seit dem Beginn metallkundlicher Forschung vor etwa 100 Jahren lieferte die Untersuchung der martensitischen Umwandlung stets neue reizvolle Probleme. Den Anfang bildete die lichtmikroskopische Untersuchung zunächst in England (Sorby 1865), danach auch sehr bald in Deutschland. Hier entstand für mehr als ein halbes Jahrhundert ein Zentrum der Martensitforschung. In annähernd chronologischer Reihenfolge seien genannt: Adolf Martens, Berlin, dessen Beschäftigung mit dem Gefüge, mineralogischen Bräuchen folgend, dem Gegenstand unseres Interesses den Namen gegeben hat. Erich Scheil, Stuttgart, von ihm stammen viele wichtige Arbeiten zur Thermodynamik der martensitischen Umwandlung, auch zu deren Beeinflussung durch mechanische Energie. Günter Wassermann, Clausthal, beschäftigte sich, wie auch G. V. Kurdjumow, und Georg Sachs mit den kristallographischen Aspekten des Zusammenhangs zwischen Hochtemperatur- und Tieftemperaturgitter. Bemerkenswert war in diesem Zusammenhang die Deutung des Orientierungszusammenhangs durch Analyse von Texturen. Später wies er als erster in Deutschland auf die Möglichkeit reversibler martensitischer Umwandlungen in Nichteisenlegierungen hin. Ulrich Dehlinger, Stuttgart, hat sich sehr originell und vielseitig mit

¹ ὥς δ' ὅτ' ἀνὴρ χαλκὸς πέλεκυν μέγαν ἢ σκέπαρνον εἰν ὕδατι
ρυχρῷ βάπτῃ μεγάλα ἰάχοντα φαρμάσσω· τὸ γὰρ αὐτὲ σιδήρου γε
κράτος ἐστίν· ὥς τοῦ σίε' ὀφθαλμὸς ἐλαῦνέω περὶ μοχλῷ σμερδαλέου
δὲ μέγ' ὤμωσεν, Odyssee, ca. 800 v. Chr.

Und wie ein Mann, ..., eine große Axt oder ein Schlichtbeil in kaltes Wasser eintaucht, um es, das gewaltig zischende, zu härten - das ist dann wieder die Stärke des Eisens -; so zischte sein Auge rings um den Olivenpfahl; nach der Übersetzung v. W. Schadowaldt.

dem Ablauf dieser Festkörperreaktion beschäftigt. Er bereitete den Weg für die Erklärung des Einflusses von Schubspannungen auf den Verlauf der Umwandlung, und schlug (mit Knapp) ein Modell der Umwandlungsfront mit einem Netz von Teilversetzungen vor. Wolfgang Pitsch, Düsseldorf, eröffnete in unserem Lande einen neuen Abschnitt der Martensitforschung des Eisens durch Anwendung der direkten Durchstrahlung im Elektronenmikroskop. Neue Einblicke eröffneten sich durch die direkte Abbildung der durch gitterinvariante Verformung entstandenen Gitterbaufehler und durch die Anwendung der Feinbereichsbeugung zur Bestimmung von Orientierungen. Hans Warlimont, gemeinsam mit Luc Delaey, erforschte in Stuttgart später ebenfalls vorwiegend elektronenmikroskopisch die Umwandlung der kubisch-raumzentrierten Kupfer-Legierungen. Nur mit Hilfe dieser Methoden waren die aus komplizierten Stapelfolgen dichtest gepackter Ebenen bestehenden Strukturen dieser Martensite zu deuten. Durch all diese Arbeiten konnten wir dem Verständnis dieser ganz besonderen Festkörperreaktion näher kommen. Diese lange Periode erfolgreicher metallkundlicher Martensitforschung ging in unserem Lande vor mehr als 10 Jahren zu Ende. Seitdem beschäftigte sich kein Institut oder Laboratorium mehr konzentriert mit diesem wichtigen Teilgebiet der Metallkunde. Zur gleichen Zeit war in allen wichtigen Industrieländern die Forschung über Grundlagen sowie alte und neue Anwendungen der martensitischen Umwandlung Gegenstand intensiver und umfangreicher Bemühungen. Ein Ziel des Bochumer Kolloquiums war es deshalb, die im deutschsprachigen Teil Europas verstreuten Forschungsaktivitäten zusammenzufassen und darzustellen.

Die martensitische Umwandlung besitzt einige unverwechselbare Kennzeichen, durch die sie sich von allen anderen Festkörperreaktionen unterscheidet:

1. Es handelt sich um eine strukturelle Phasenumwandlung, die ohne die Hilfe von individuellen Sprüngen der Atome (i.e. diffusionslos) ablaufen kann.
2. Nicht alle diffusionslosen Umwandlungen sind martensitisch. Sie besitzen Kennzeichen einer Reaktion erster Ordnung und ist mit größeren Beträgen von gittervarianter Scherung ver-

bunden ($\gamma_{\beta\alpha} > 0,01$).

3. Die Folge der Diffusionslosigkeit ist die Zeitunabhängigkeit (z.B. von der Abkühlungsgeschwindigkeit), und die Abhängigkeit von mechanischen Spannungen (Schubspannung).
4. Die Folge der Scherung ist die Bildung eines Reliefs in der polierten Oberfläche der umwandelnden Phase infolge der Formänderung des umwandelnden Kristalls.
5. Martensitische Phasen sind niemals im thermodynamischen Gleichgewicht.
6. Als Folge von gitterinvarianter Scherung enthält sie meist Gefügeelemente: Zwillingsgrenzen, Stapelfehler, Versetzungen.
7. Oberhalb der Umwandlungstemperaturen können Anomalien physikalischer Eigenschaften (elastische Konstante, Phononenspektrum, plastische Instabilität) auftreten.
8. Martensitische Umwandlungen können als Hin- und Rückumwandlung (reversibel) diffusionslos ablaufen oder nur in einer Richtung (Stahl).
9. Die bainitische Umwandlung enthält alle Elemente der martensitischen Scherung des Grundgefüges der Kristallgitter. Dazu kommt Diffusion einer Atomart (z.B. C in Stahl, O in Nb, Zn in β -Cu-Zn). Sie tritt auf, wenn M_s nicht weit unterhalb des Temperaturbereiches beschränkter Diffusion liegt.

Es gibt zwei große Anwendungsgebiete:

1. die Härtung durch Wärmebehandlung oder Einwirken einer Schubspannung in der Oberfläche durch Umwandlung ohne Rückumwandlung;
2. das Formgedächtnis und hohe Dämpfung mechanischer Schwingungen durch wiederholte Umwandlung.

Außerdem kann die Umwandlung, verbunden mit Supraleitung oder Ferromagnetismus bei sehr tiefen Temperaturen eine wichtige Rolle spielen.

Für sehr lange Zeit war die martensitische Umwandlung nur in Eisenlegierungen und Stählen bekannt, wo sie von kubisch-flächenzentriertem Gitter γ zu einem raumzentrierten Gitter α_M führt. Naheliegender war dann deren Auffinden in Legierungen von Elementen,

die wie das Eisen Polymorphie zeigen: z.B. Ti, Co, U. Dabei zeigte es sich, daß diese Art der Umwandlung bestimmte Kristallstrukturen erfordert, die durch Scherung (+ kleinere Umordnung = reshuffling) ineinander überführt werden können. Diese Voraussetzung ist z.B. für die Kristallstrukturen des Zinns nicht erfüllt (→ deshalb Zinnpest).

Schließlich zeigte es sich, daß auch Legierungen, deren Komponenten als reine Elemente selbst nicht umwandeln (Cu, Ni) als intermetallische Phasen martensitische Umwandlung zeigen können. Das wichtigste Beispiel dafür sind die β -Hume-Rothery-Phasen: z.b. β -Cu-Zn, β -NiTi. In diesen Legierungen wird auch gelegentlich die klassische Härtung für Werkzeugwerkstoffe angewandt, meist aber das Formgedächtnis und die Dämpfungsfähigkeit ausgenutzt.

Das Auftreten der martensitischen Umwandlung wird durch dicht gepackte Kristallstrukturen mit hoher Symmetrie begünstigt. In keramischen Stoffen (Mineralien) ist sie deshalb seltener zu finden als in Metallen. Trotzdem bietet diese Stoffgruppe eine große Zahl von Beispielen dafür. Am besten bekannt ist die Umwandlung von ZrO_2 . Wie bei Stählen (metastabiler Austenit) ist diese Umwandlung mit einer Volumenänderung von einigen Prozent verbunden und kann durch eine äußere Schubspannung ausgelöst werden.

Schließlich gibt es auch in Hochpolymeren Umwandlungen der Kristallstrukturen, die der Martensitbildung verwandt sind. Beispiele liefern PE und PTFE (Teflon). Letzteres wandelt bei 19 °C wie eine Legierung mit Formgedächtnis reversibel um.

Ein Forum für den neuesten Stand Forschung über die martensitische Umwandlung bieten die regelmäßig alle 3 bis 4 Jahre stattfindenden internationalen Tagungen über martensitische Umwandlung: International Conference on Martensitic Transformation

(ICOMAT) 1982 in Leuven, Belgien.² 1986 in Nara, Japan - zuvor in Kobe, Japan 1976, Kiew, UdSSR 1977 und Cambridge, Mass. 1979 Die Tagungsbände geben einen guten Überblick über die aktuellen fachlichen und geographischen Schwerpunkte der Martensitforschung.

Einige metallkundliche Hochschulinstitute, in denen die Martensitforschung eine wichtige Rolle spielt, sind neben der Universität Leuven (die an unserem Kolloquium beteiligt war), das MIT, Cambridge, Mass., und die University of Illinois, Urbana Ill., in den USA, die Universität Osaka in Japan und I.N.S.A. Lyon, Frankreich.

Es war das Ziel der DGM-Fachkonferenz am 2.5.1985 in Bochum, eine Übersicht über Grundlagen und Anwendungsgebiete der martensitischen Umwandlung zu geben. Die Veranstaltung war gedacht sowohl für fortgeschrittene Studenten als auch für Wissenschaftler und Ingenieure, die im Rahmen ihrer beruflichen Tätigkeit mit diesem Gebiet in Berührung kommen.

Für das Programm stand ein Tag zur Verfügung, der mit 10 eingeladenen Vorträgen reichlich ausgefüllt war. Die Vorträge hatten z. T. den Charakter von Übersichten über den neueren Stand eines Teilgebietes (Kristallographie, Thermodynamik, Stahlhärtung). Ein Vortrag behandelte - der Lehraufgabe einer Universität entsprechend - die Möglichkeit, mit didaktischen Mitteln (Modelle) das schwierige Gebiet der Martensitkristallographie den Studenten nahe zu bringen. In einer Reihe weiterer Vorträge wurde über neue Forschungsergebnisse berichtet (Ermüdung, Dämpfung, Herstellen durch Schnellabkühlen von Formgedächtnislegierungen, Umwandlung durch Reibschubspannung). Am Ende standen zwei Vorträgen mit Berichten über die Möglichkeiten der (teilweise gerade erst beginnenden) Anwendung des Legierungen mit Formgedächtnis in Technik und Medizin.

² ICOMAT-Proceedings: L. Delaey, M. Chandrasekaran, eds., Journal des Physique, Colloque C4, Suppl. Ann. 12, 1982.

Alle Autoren haben sich bereit erklärt, ihre Vortragsmanuskripte für dieses Büchlein zur Verfügung zu stellen, wofür ihnen im Namen der DGM gedankt sei.

Erhard Hornbogen

原
书
空
白

原
书
空
白

Die kristallographischen Aspekte der martensitischen Umwandlung.

Luc Delaey, Departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium

Einleitung

Um die kristallographische Aspekte der martensitischen Umwandlung beschreiben zu können, ist es notwendig zuerst die Definition einer martensitischen Umwandlung genauer zu betrachten. Auf der ICOMAT-79 Konferenz wurde folgende Definition vorgeschlagen (1,2) : "Die martensitische Umwandlung ist eine virtuelle, diffusionslose Strukturänderung, wobei das ursprüngliche Kristallgitter verformt wird und wobei die Verformung eine derartig grosse deviatorische Komponente und eine damit verbundene Formänderung zeigt, daß die Kinetik und die Morphologie, die sich während der Umwandlung einstellt weitgehend durch die elastische Verformungsenergie bestimmt wird".

Bei einer martensitischen Umwandlung geschieht die Änderung des Kristallgitters durch eine koordinierte Bewegung der Atome. Meistens kann sie durch eine Kombination von einer homogenen Gitterverformung mit sogenannten "shuffles" beschrieben werden. Einige Beispiele, welche die homogene Gitterverformung illustrieren sollen, sind im Bild 1 zu sehen. Die homogene Verformung kann

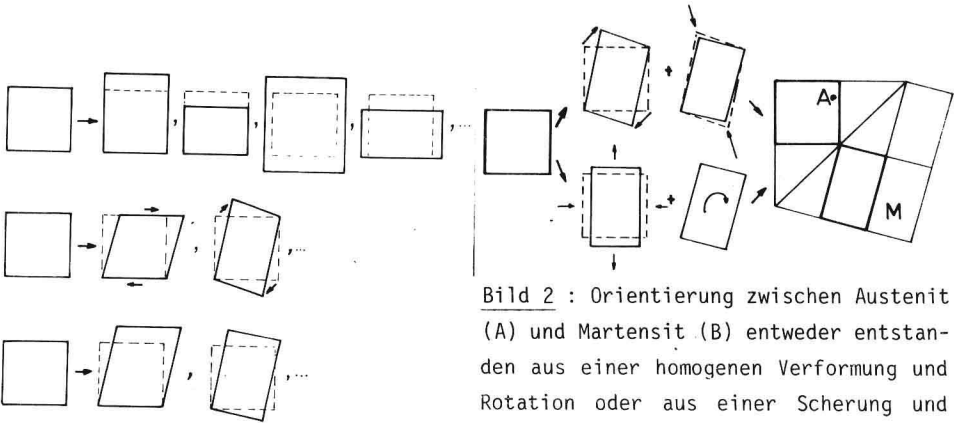


Bild 2 : Orientierung zwischen Austenit (A) und Martensit (B) entweder entstanden aus einer homogenen Verformung und Rotation oder aus einer Scherung und homogener Stauchung.

Bild 1 : Beispiele homogener Gitterverformungen.

entweder eine Dilatation oder eine Scherung sein, öfters eine Kombination beider Arten. Werden beide Strukturen, der Austenit und der Martensit, zusammen betrachtet, so wird die Gitterverformung durch die relative Orientierung beider Gitter beschreiben (siehe z.B. Bild 2). Die sogenannten "shuffles" der Atome dagegen beschreiben nur eine koordinierte Bewegung der Atome innerhalb der Elementarzelle, ohne dabei das Gitter zu verformen. Allerdings verursacht das "shuffling" eine Änderung der Kristallsymmetrie. Beispiele dieser Atombewegungen sind im Bild 3 gegeben. In vielen Fällen braucht man beide Arten von Atombewegungen, um die strukturelle Änderung vollständig beschreiben zu können.

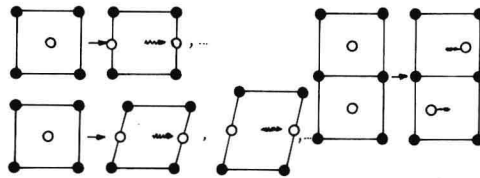


Bild 3 : Beispiele für "Shuffle"-Bewegungen der Atome, unten im Bild kombiniert mit einer homogenen Scherung.

In Bild 4 sind einige Beispiele von realen Strukturänderungen dargestellt. Das bekannteste Beispiel ist die sogenannte Bain-Verformung des Martensites im Stahl.

