

Dilatometrie von Formgedächtnislegierungen

von

Viktor Prieb

„MRS-Büro Dr. Prieb“ TU-Berlin

unter der Mitarbeit von

Andreas Zilly und Norbert Jost,

„Werkstoffentwicklungs- und -prüflabor“ der Hochschule Pforzheim, Deutschland

Kurzfassung: Eine Reihe von verschiedenen Memory-Legierungen – Einkristalle Cu-Al-X (X=Zn, Mn, Ni), und MnCu sowie TiNi-Polykristalle - sind dilatometrisch und kalorimetrisch im Temperaturbereichen der martensitischen Umwandlungen untersucht worden. Drei Arten der Längeänderung der Proben (bzw. Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung $\alpha = \alpha^{AM/MA}$) wurden in Zweiphasentemperaturbereichen (AM/MA) festgestellt: $\alpha = +\alpha^{AM/MA}$, $\alpha = -\alpha^{AM/MA}$ und $\alpha = \pm\alpha^{AM/MA}$, also die Probenverkürzung bei der Hinumwandlung (AM) und die Probenverlängerung bei der Rückumwandlung (MA) oder Umgekehrt sowie beides während sowohl der Hin- als auch der Rückumwandlung. Die spontane Probenverformung bei den spannungsfreien martensitischen Umwandlungen unterscheidet sich in verschiedenen Legierungen bis auf eine Größenordnung, liegt aber in allen Fällen im Bereich der elastischen Verformung.

Die Dilatationseffekte werden als Ergebnis der unvollständigen Akkommodation der martensitischen Gitterverformung unterhalb der Elastizitätsgrenze durch verschiedene Akkommodationsmechanismen betrachtet. Aufgrund dessen ist der Akkommodationsgrad als Verhältnis der dilatometrischen spontanen Verformung zu der ebenfalls experimentell bei spannungsinduzierten Umwandlungen gemessenen martensitischen Verformung eingeführt worden. Seine Werte wurden für alle gemessenen Proben berechnet und liegen im Bereich von 75% bis zu über 99%.

Die thermische Ausdehnung von Memory-Legierungen im Temperaturbereich der martensitischen Umwandlung wird aufgrund der physikalischen, thermodynamischen und kristallographischen Aspekte von martensitischen Umwandlungen in Memory-Legierungen analysiert und diskutiert.

Die Breite der thermischen Hystereseschleifen in Abhängigkeit von der Skanierungsrate ist ebenfalls dilatometrisch untersucht und eine physikalische Begrenzung der Arbeitsfrequenz von FGL-Aktoren dabei bestätigt worden und wird hier diskutiert.

Inhaltsverzeichnis:

1. Einführung.....	3
2. Aufgabenstellung	3
2.1 Aktueller Anwendungs- und Forschungsstand	3
2.2 Die zu klärenden Fragen	6
3. Martensitische Phasenumwandlungen in Formgedächtnislegierungen.....	7
3.1 Historische Betrachtung	7
3.2 Klassische Betrachtung – die Gleichgewichtsthermodynamik	8
3.3 Zusammenhänge zwischen dilatometerischen, kalorimetrischen und mechanischen Parametern	9
3.3.1 Entropie und thermische Ausdehnung	9
3.3.2 Elastizitätsmodul und thermische Ausdehnung	10
4. Experimentelles	11
4.1 Material- und Umwandlungsarten.....	11
4.2 Probenvorbereitung, Wärmebehandlung, Umwandlungstemperaturen	12
4.3 Versuchsverfahren.....	13
5 Experimentelle Ergebnisse	14
5.1 Dilatometrische und kalorimetrische Hystereseschleifen und Parameter	14
5.1.1 Cu-Basis Formgedächtnislegierungen.....	14
5.1.2 Mn-Cu- Formgedächtnislegierung mit magnetostruktureller Umwandlung.....	19
5.1.3 TiNi-Basis Formgedächtnislegierungen.....	21
5.2 Skanierungsrate	22
6 Diskussion	25
6.1 Dilatometrie von Formgedächtnislegierungen	25
6.1.1 Thermische Ausdehnung des Austenits und des Martensits	25
6.1.2 Thermische Ausdehnung im Zweiphasentemperaturbereich	26
6.1.3 Beiträge der Gitterverformung nach ihrer Akkommodation.....	27
6.2 Physikalische Begrenzung der Umwandlungsgeschwindigkeit.....	30
6.2.1 Umwandlungsfrequenz und stationäre Umwandlung	30
6.2.2 Umwandlung mit einer einzelnen Phasengrenze	31
6.2.3 Wärmetransfer in einem kompletten Umwandlungszyklus	33
7 Schlussfolgerung	33
Literaturverzeichnis.....	34

1. Einführung

Die nicht elastischen Effekte in Formgedächtnislegierungen (FGL) wie die Rückstellung der Verformung während Erwärmung einer bei tieferen Temperaturen vorverformten Probe (Formgedächtniseffekt) bzw. bei der Entlastung einer vorbelasteten Probe bei höheren Temperaturen (Pseudoelastizität) faszinieren Wissenschaftler und Ingenieure seit ihrer Entdeckung durch die Breite ihres möglichen und zum Teil verwirklichten Anwendungsspektrums und sorgten sogar dafür, dass diese Legierungen den intelligenten, sogenannten Smart-Materialien zugeordnet wurden.

Dadurch bekamen sie allerdings eine große Konkurrenz mit ihren Sensor-Aktor-Funktionen unter den anderen Smart-Materialien wie piezoelektrische und magnetostriktive Aktorelemente mit viel größeren Aktionsfrequenzen. Den FGL- oder Memory-Aktoren mangelt es nämlich bei den vorteilhaft viel größeren Verformungs- und Kraftamplituden an der Reaktionsschnelligkeit von ihren elektrischen und magnetischen Konkurrenten [1]. In Konkurrenz zu FGL-Legierungen stehen in der letzten Zeit viel billigere Memory-Polymere [2] mit einem ebenfalls großen, auf ihren molekularen Langkettenstrukturen basierenden Verformungsrückstellungspotential.

Die Reaktionszeit von FGL-Aktoren summiert sich aus der Abkühl- und Aufheizzeit über den charakteristischen Temperaturbereich $A_f \div M_f$, innerhalb dessen vollständige martensitische Hin- und Rückumwandlungen stattfinden sollen, die ein Aktionszyklus eines FGL-Aktoren verursachen. Die Aktionsfrequenz von FGL-Aktoren ist dann die Anzahl von kompletten Umwandlungszyklen pro Sekunde. Diese Frequenz liegt unterhalb des Wertes von 1Hz [3].

Nichtsdestoweniger finden FGL bei Ingenieuren ihre spezifischen Anwendungsnischen, und sie sollen auch für die Wissenschaftler als ein interessantes und nicht nur Anwendungszwecken untergeordnetes Forschungsobjekt bleiben. Spezifische den Memory-Eigenschaften zugrundeliegende martensitische Phasenumwandlungen sind so vielseitig und tiefgründig, dass sie bei ihrer Entdeckung und Erforschung zu Belebung der nach der Verteilung von Nobelpreisen im Supraleitungsbereich festgefahrenen und stagnierten Grundlagerecherche von Phasenumwandlungen, zur Entwicklung neuer Theorien und Modelle und womöglich selbst zu neuen Impulsen und Ideen in der erfolgreichen Entwicklung von Hochtemperatursupraleitern der neusten Zeit [4, 5] beigetragen haben.

Die Spezialität der martensitischen Phasenumwandlungen in FGL, die für große reversible Formänderungen bei allen Veräußerungen von Formgedächtnisphänomene sorgt, besteht darin, dass die primäre riesige Umwandlungsgitterverformung durch die sekundäre Verformung mit invariantem Gitter (Zwillingsbildung als der 1. Akkommodationsmechanismus) und durch Zusammenwirken von weiter wachsenden Martensitkristallen (Bildung von komplexen Kristallgruppen als der 2. Akkommodationsmechanismus) innerhalb des Elastizitätsbereiches (ohne irreversible plastische Verformung) fast vollständig akkommodiert wird.

Trotz so einer grundlegenden Rolle der Akkommodation sind die Akkommodationsprozesse und –mechanismen, abgesehen von qualitativen mikrostrukturellen Beobachtungen, quantitativ kaum untersucht worden, obwohl sich Dilatometrie als eine direkte Methode für die Bestimmung von Akkommodationsgraden durch eine direkte Messung von spontanen Längenänderungen einer FGL-Probe in Umwandlungstemperaturbereichen gerade anbietet.

Durchführung von derartigen Messungen an verschiedenen Arten von FGL-Proben und martensitischen Umwandlungen sowie Untersuchung der dilatometrisch ermittelten Hystereseschleifen bei verschiedenen Skanierungsraten wurden zum Ziel dieser Arbeit gesetzt.

2. Aufgabenstellung

2.1 Aktueller Anwendungs- und Forschungsstand

Den die Anwender faszinierenden mechanischen Eigenschaften von Memory-Legierungen liegen sogenannte thermoelastische martensitische Umwandlungen zugrunde, die durch viele

für die Forscher nicht weniger faszinierenden Besonderheiten, gar Anomalien von physikalischen Eigenschaften dieser Metalle begleitet werden bzw. dieselben verursachen. Diese Besonderheiten und Anomalien wären an sich – außerhalb Memory-Eigenschaften – für allerlei, einschließlich der methodologischen Anwendungen [6, 7], ebenfalls interessant gewesen, wie z.B. ihre hohe Dämpfung in einem breiten Temperaturbereich, deren Anwendung in verschiedenen Bereichen von Maschinenbau bis zu Erdbebenschutz wenigstens in Betracht gezogen wird [8, 9].

Die in röntgen-mikroskopischen Strukturuntersuchungen festgestellten Anomalien in der Temperaturabhängigkeit von Gitterparametern, die bei einigen Memory-Legierungen auf die makroskopisch-invarianten (Unabhängigkeit des Volumens bzw. der linearen Abmessungen von der Temperatur oder thermischer Null-Ausdehnungskoeffizient) Eigenschaften hindeuten, werden bezüglich dieser Möglichkeit kaum [10] in Betracht gezogen und dilatometrisch untersucht.

Für die Dilatometrie von Memory-Legierungen gilt es überhaupt fast wie ein Gebot und ein Verbot: Da die kristallographischen Veränderungen bei den martensitischen Umwandlungen zu keiner Volumenänderung ($V^A \cong V^M$) sowie zu keiner Veränderung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten ($\alpha_V^A \cong \alpha_V^M$) führen, sind diese Umwandlungen mit Dilatometrie nicht zu untersuchen, es sei denn, dass eine Memory-Legierungsprobe texturiert ist [11], vor den Messungen mechanisch vorgespannt [12] oder zum Zweiweg-Memoryeffekt trainiert wird.

Dabei vergißt man, dass die gleiche Voraussetzung ($G^A = G^M$) für die Elastizitätsmodule des Austenits und des Martensits gelten, die jegliche Veränderungen im Modulverhalten im Zweiphasentemperaturbereich dementsprechend verbieten, welche nach der traditionellen additiven Formel

$$G^{AM} = G^A \cdot (1-z) + G^M \cdot z \quad (2.1)$$

(z – Phasenfraktion des Martensits) zu beschreiben sind. Die Anomalie im Temperaturverhalten des Elastizitätsmoduls wie seine Erweichung (softening) beim Abkühlen und Aufheizen im prämartensitischen Temperaturbereich, die seit langem festgestellt worden ist, untersucht wird und zum invarianten Verhalten (elasticity invariant – Unabhängigkeit des elastischen Moduls von der Temperatur) mancher Memory-Legierungen führen kann, bleiben so ebenfalls außer Betrachtung.

Derartige Gegensätze sind darauf zurückzuführen, dass die Untersuchungen von physikalischen Eigenschaften von FGL in meisten Fällen überhaupt nur noch auf die Bestimmung von charakteristischen Umwandlungstemperaturen einschließlich der Breite der thermischen Hysterese und vielleicht noch ihrer Abhängigkeit von verschiedenen metallkundischen Einwirkungen beschränkt werden [z. B. 13, 14], die an sich nur für konkrete Anwendungen vom Interesse sind. Dabei sind sogar diese einfachsten Umwandlungsparameter kaum nutzbar, solange sie bei willkürlichen Geschwindigkeiten der Temperaturänderung (Skanierungsrate) gemessen, bestimmt und verglichen werden [15].

Für diese einfachste Aufgabe werden häufig die teuersten und die kompliziertesten Geräteanlagen, wie ein Kalorimeter z. B. oder ausnahmsweise auch ein Dilatometer, was eben gerade vorhanden ist, verwendet. Falls aber ein anderer versucht, etwas über thermodynamische Größen wie die Umwandlungswärme und –entropie bzw. über die rein dilatometrischen Parameter wie der thermische Ausdehnungskoeffizient und sein Temperaturverhalten aus derartigen veröffentlichten „kalorimetrischen“ oder „dilatometrischen“ Untersuchungen zu erfahren, wird sich dieser Andere über die Vergeblichkeit seiner Versuche nur wundern und eher auf den Gedanken kommen, dass hier die Nägel mit einem Computer statt eines einfachen Hammers reingehauen wurden. Dies trifft sogar dann zu, wenn eine neue FGL eigens entwickelt wird, für deren Charakterisierung und Zertifizierung alle und vor allem thermodynamische Parameter von Nutzen gewesen wären, wenn schon Kalorimetrie als Meßmethode sowieso verwendet wird [16] (für eine „Expressbestimmung“ von Umwandlungstemperaturen bei einer Skanierungsrate von 20 °C/min!)

Als „der Hammer“ für die Messungen von Umwandlungstemperaturen würde es reichen – und es wird auch seit langem verwendet [13], eine selbstgebastelte Vorrichtung für die Vier-Pol-Messungen des elektrischen Widerstandes mit Abkühl-/Aufheiz-Möglichkeiten zu verwenden. Diese Meßmethode liefert sichere (mit Berücksichtigung der vorigen Bemerkung über die Skanierungsrate) Ergebnisse über die charakteristischen Umwandlungstemperaturen, da der elektrische Widerstand des hochsymmetrischen Austenits dem des niedrigsymmetrischen Martensits nie gleich ist und die nach der additiven, der (2.1) ähnlichen Formel zu berechnende Veränderung des elektrischen Widerstandes einer FGL-Probe im Zweiphasentemperaturbereich meistens sehr deutlich und messbar ist.

Allerdings liefert sogar diese einfache Methode auch exzellente Möglichkeiten, die Veränderungen in der Elektronenstruktur vor und während der Umwandlung wenigstens mittelbar, qualitativ zu erforschen. Nur erweckt es die Neugierde kaum eines Forschers, dass sich der elektrische Widerstand von *Cu*-Basis metallischen FGL während der Hinumwandlung „normal“ ändert (steigt beim Übergang zu einer niedrigsymmetrischen Phase) und dieser in binären intermetallischen *NiTi*-Verbindungen, wo das Zusammenwirken zwischen Phononen und Elektronen (zwischen den Grenzen der Brillouin-Zone und der Fermie-Oberfläche) eine wichtige Rolle spielt, ganz „anomal“ verhält: Dieser bleibt zunächst konstant in einem breiten prämartensitischen Temperaturbereich, steigt dann beim Übergang zu *R*-Phase mit der quantitativ derer von *B2*-Phase fast gleichen Symmetrie und sinkt schließlich im Unterschied zu *Cu*-Basis Legierungen in der niedrigsymmetrischen *B19'*-Phase mit einem anderen Temperaturkoeffizienten als der des Austenits. In zulegierten $Ti_{50}Ni_{40}X_{10}$ ($X=Cu, Pd, Pt, Au$) FGL steigt der elektrische Widerstand bei der *B2*-*B19* Umwandlung wieder „normal“, obwohl die Symmetrie der *B19*-Phase bedeutend höher ist als die der monoklin verzerrten *B19'*-Phase. Jedenfalls lassen sich solche „Abnormitäten“ nicht so einfach durch die additive Formel (2.1) beschreiben und erklären.

Der einzige Nachteil dieser „primitiven“ und häufig „selbstgebastelten“ Messvorrichtungen ist es am meisten, eine geregelte, gleichmäßige und vorprogrammierte Abkühl- und Aufheizrate zu gewährleisten. Aber bei der Verwendung von komplexen Messanlagen mit integrierten Regelgerätschaften vernachlässigt man auch zu oft, die Einwirkung von manchen nicht nur technischen, wie Trägheit des Aufheiz-/Abkühl-Systems, sondern auch rein physikalischen Bedingungen auf die Messergebnisse zu untersuchen und zu berücksichtigen.

Dazu gehört z. B. die bereits erwähnte Skanierungsrate bei spannungsfreien thermischen Messungen sowie die Isostress-Bedingungen (ob eine Probe statisch, durch einen an ihr hängenden Gewicht belastet oder dynamisch, durch einen computergesteuerten Schnellmotor bei einer „konstanten“ Last gehalten wird [17]), bzw. die Geschwindigkeit der mechanischen Be- und Entlastung bei isothermen Spannungs-Dehnungs-Messungen sowie das Medium an sich (Luft, Wasser, Öl usw.), das die isothermen Bedingungen gewährleistet. Dabei gibt es bereits genug experimentelle Nachweise, dass all diese Umstände sowohl die Breite als auch die Form von Schleifen der thermischen bzw. mechanischen Hysterese wesentlich beeinträchtigen [15].

Falls manchmal – wenn auch selten – doch eine komplexe Untersuchung mit einer guten theoretischen Vorgabe mit Hilfe von komplexen Messanlagen wie ein Kalorimeter unternommen wird, sind die Ergebnisse in manchen Fällen mehr als merkwürdig und zeigen nur, dass der Forscher dieser Messmethode – vielleicht gerade ihrer Modernität und Komplexität wegen – viel zu sehr vertraut, ohne spezifische sowohl umwandlungs- als auch methodischbedingte Hintergründe und Artefakte zu verstehen bzw. zu prüfen.

So wurden in einem Kalorimeter partiellen Umwandlungszyklen durchgeführt, zwecks die An- bzw. Abwesenheit von Schubspannungen im akkommodierten Martensit nachzuweisen, welche zur Verschiebung der M_s -Temperatur in partiellen, durch die wiederkehrende Unterbrechung der Rückumwandlung und nachfolgende Hinumwandlung durchgeführten Zyklen führen sollen, und somit den Akkommodationsgrad der martensitischen Gitterverformung zu untersuchen [18].

Die Ergebnisse zeigten dabei nicht nur keine Verschiebung der M_s -Temperatur, sondern auch keine Wärmeflussveränderung bei der Hinumwandlung der Probe nach der bei verschiedenen immer kleiner werdenden Phasenfraktionen des Austenits unterbrochenen Rückumwandlung. Das Erstere interpretiert der Autor als Nachweis der von ihm theoretisch vorausge-

sagten Abwesenheit der Innenschubspannungen in der Zweiphasenprobe, das Zweite interpretiert er gar nicht. Dabei versieht er schlicht weg seine besonders jetzt bei Klimaschutzdebatten bann- und alles andere brechende Entdeckung des ewig – dem 2. Satz der Thermodynamik zum Trotz – gesuchten "Perpetuum Mobiles"!

Denn dem zweiten Satz der Thermodynamik nach darf die bei der Rückumwandlung von der Umgebung aufgenommene Wärme nie kleiner sein als die bei der Hinumwandlung freigegebene Wärme. Da diese Wärme, wie es im Thermoelastizitätsmodell streng angenommen wird, der umgewandelten Phasenfraktion proportional ist, war die in partiellen Zyklen bei immer kleiner werdenden Phasenfraktion des umgewandelten Austenits aufgenommene Wärme unter den Wert der bei den partiellen Hinumwandlungen konstant bleibenden Wärme immer weiter reduziert und somit die Energie immer mehr gewonnen worden.

Derartige experimentellen Nonsensergebnisse, die allen bestehenden Erkenntnissen widersprechen, dafür aber einer als Experimentvorlage neu entwickelten Theorie bzw. einem die Forschungsaufgabe stellenden Mathematiker [18], wenn sogar auch durch eine Manipulation von experimentellen Ergebnissen [19], entsprechen, sind leider nicht nur auf das Vertrauen auf die Messanlagen des Experimentators oder die Ahnungslosigkeit in Grundlagen von FGL des Mathematikers, sondern auch auf die Missstände in wissenschaftlichen Verhältnissen zwischen oft ausländischen, leicht erpressbaren Experimentatoren-Doktoranden und ehrgeizigen einheimischen Theoretiker-Professoren zurückzuführen.,

2.2 Die zu klärenden Fragen

In früheren Untersuchungen [15] war es gezeigt worden, dass die Breite der thermischen Umwandlungshysterese mit der Erhöhung der Skanierungsrate durch die Verschiebung aller Umwandlungstemperaturen steigt. Dies bedeutet, dass sich die martensitische Umwandlung in FGL durch die Erhöhung der Abkühl-Aufheiz-Rate nicht oder nur in kleinem Maße beschleunigen lässt. Der höchste aus gemessenen Ergebnissen berechnete Grenzwert der Aktionsfrequenz liegt bei allen untersuchten FGL weit unter 1 Hz, während eine Frequenz von über 100 kHz in manchen theoretischen Berechnungen ausphantasiert wird.. Bei solchen Berechnungen wird es angenommen, dass diese Frequenz nur durch unbegrenzte Erhöhung der Skanierungsrate bestimmt wird und die Breite des Umwandlungstemperaturbereiches dabei unverändert bleibt.

Die 1 Hz-Frequenzbegrenzung ist auf die latente Umwandlungswärme zurückzuführen, die während der Hinumwandlung abgeleitet und während der Rückumwandlung zugefügt werden soll, aber bei den sich mit der steigenden Skanierungsrate immer mehr den adiabatischen annähernden Bedingungen nicht abgeleitet werden kann, was einen Memory-Aktuator bei Arbeitsfrequenzen im kHz-Bereich am Endeffekt schnell zum Glühen bringen könnte, wenn die Umwandlung selbst diese physikalische Begrenzung sogar ignorieren würde.

Andererseits ist diese unter 1 Hz liegende Grenze in kalorimetrischen Messungen – also bei direkten Wärmemessungen – festgestellt worden. So bleibt doch der Zweifel bestehen, dass die festgestellte Steigung der Hysteresebreite durch die zeitverzögerte Ausbreitung der Wärme-front in der FGL-Probe zustande kommt, während die Wärmequelle bereits ausgeschaltet ist, sprich, die Umwandlung an sich längst zu Ende wäre.

Bei athermischen martensitischen Umwandlungen geht man – dem Kurdjumov Thermoelastizitätsmodell folgend – zwar streng davon aus, dass die thermoelastische martensitische Umwandlung nur durch Temperaturänderungen fortsetzt und beim Temperaturstop ruhen bleibt, aber die Allgemeinheit dieser Feststellung war, trotz sich mehrenden experimentellen Beobachtungen von isothermen Umwandlungsspezialfällen [17], nie in Frage gestellt und konsequent überprüft worden.

Die kalorimetrischen Untersuchungen von partiellen martensitischen Umwandlungen in FGL mit schmalen thermischen Hystereseschleifen [20], zeigten allerdings – genauso wie die oben beschriebenen Ergebnisse mit der Verletzung des zweiten Satzes der Thermodynamik [18] –, dass die Hinumwandlung gemäß Wärmegehalt nur deswegen vollständig ist, weil die Rückumwandlung bereits auch vollständig abgelaufen war, trotz seiner Unterbrechung in par-

tiellen Zyklen bei Phasenfraktionswerten des Austenits von weniger als 100% bis zu knapp über 50% gemäß der kalorimetrischen Umwandlungskurve – also auf der rechten Schulter des Wärmeflussmaximums.

Dieser Zweifel lässt sich nur durch Messungen der direkt mit martensitischen Umwandlung verbundenen Änderungen von physikalischen Eigenschaften und nicht von Wärmespuren der Umwandlung in Abhängigkeit von der Skanierungsrate beseitigen.

In dieser Arbeit waren umfassende dilatometrische Untersuchungen von verschiedenen FGL sowie theoretische Abhandlung und experimentelle Feststellung von Zusammenhängen zwischen den dilatometrischen und manchen physikalischen Eigenschaften sowie die Bestätigung der Existenz einer physikalischen Begrenzung der Arbeitsfrequenz von FGL-Aktoren zum Ziel gesetzt worden.

3. Martensitische Phasenumwandlungen in Formgedächtnislegierungen

3.1 Historische Betrachtung

Intensive Grundlagerechnungen von martensitischen Umwandlungen, die reversible Formänderungen von Metallstücken (Formgedächtniseffekte) verursachen, begannen nach der Entdeckung von Bühler [21] dieser Effekte (zwei Fließlinien in Spannungs-Dehnungs-Diagrammen) an der neu-entwickelten equiatomen intermetallischen *NiTi*-Verbindung im Jahre 1962 in „US Naval Ordnance Laboratory“ (die Abkürzung „NOL“ gab der neuen Legierung den ursprünglichen Namen „Nitinol“).

Seit Neunzig Jahren des vorigen Jahrhunderts stagnieren die FGL-Grundlagerechnungen und werden nicht nur von Wissenschaftlern, sondern in großem Maße von den die Forschung fördernden Regierungsprogrammen zu rein anwendungsspezifischen degradiert und von Laien bzw. von FGA-grundlagenfernen Wissenschaftlern durch Computerrechnungsmodelle ersetzt. Diesen Forschungsstand kann heutzutage nicht einmal eine nach knapp 40 vergangenen Jahren erneute Entdeckung von denselben zwei Fließlinien in *NiTi* [22] durch erneute Inspiration von manchen Wissenschaftlern ändern

Die für die martensitischen Phasenumwandlungen von FGL von Anfang an festgelegten und sich mit der Zeit verankerten Begriffe und Definitionen sind nur zum Teil korrekt und manchmal sogar irritierend und irreführend. Sie sind nur kristallographisch gesehen im traditionellen Sinne martensitische Umwandlungen, welche ohne Diffusion – durch kooperative Verschiebung von bestimmten Atomebenen in bestimmte kristallographische Richtungen – zustande kommen. Dies bestimmt auch die Anwesenheit von gewissen, wenn auch nicht so wie bei klassischen martensitischen Umwandlungen festen und deutlichen Orientierungsbeziehungen zwischen den Kristallgittern des Austenits und des Martensits sowie die Bildung eines Oberflächenreliefs.

Die von Kurdjumov eingeführte Bezeichnung „thermoelastisch“ für die Kinetik dieser spezifischen Umwandlungen irritiert schon insoweit, dass sich der Begriff „Thermoelastizität“ bereits früher in einem anderen Forschungsbereich und für ein anderes Phänomen etablierte. Die wohlgemeinte Ähnlichkeit der nah zu linearen Größe- bzw. Phasenfraktionsänderung des Martensits mit der Temperatursenkung dem linearen und reversiblen Verformen unter der Außen- spannung im elastischen Verformungsbereich bleibt nur noch eine oberflächliche Ähnlichkeit, denn diese Änderungen in der martensitischen Phase sind grundsätzlich irreversibel und in dem Sinne nicht elastisch, werden durch Energiedissipation begleitet und weisen aufgrund dessen eine Hysterese zwischen den Trajektorien der athermen, aber in manchen Fällen auch isothermen [17] Hin- und Rückumwandlungen auf.

Die Umwandlungen in FGL bilden eher eine eigene besondere Klasse von Phasenübergängen, die sich trotz der vorhandenen Hysterese von der traditionellen martensitischen Umwandlung in Eisenlegierungen und Stählen grundsätzlich unterscheiden, die mit der Schallgeschwindigkeit in Metallen „explodiert“, und bei der die Umwandlungshysterese eine bis zwei Größenordnung breiter ist.

Diese Umwandlungen in meisten FGL ähneln sich mehr den Symmetrieänderungen des Kristallgitters, die eigentlichen Übergänge der 2. Ordnung in Ferro- und Antiferromagnetiken, Segnetoelektriken und in Supraleitern begleiten. Eine davon wird auch in dieser Arbeit am Beispiel der martensitischen die antiferromagnetische Anordnung begleitende Umwandlung in einer *Mn-Cu*-FGL untersucht.

In dem Sinne kann man die martensitischen Umwandlungen in FGL als die zu 2. Ordnung nahstehende Phasenübergänge oder die Übergänge der schwachen 1. Ordnung bezeichnen, wie dies im Bezug auf die *B2* \leftrightarrow *R*-Umwandlungen in *TiNi*-FGL mit einer sehr schmalen Hysterese (2-3°C) bereits eingeführt worden ist. Diese Bezeichnung bedeutet, dass die martensitischen Umwandlungen in meisten FGL die Merkmale sowohl von Übergängen ersten Ordnung als auch zweiten Ordnung aufweisen.

3.2 Klassische Betrachtung – die Gleichgewichtsthermodynamik

Als Übergänge 1. Ordnung werden in Thermodynamik diejenigen definiert, bei denen eine sprunghafte Veränderung der ersten Ableitungen von thermodynamischen Potentialen bei der Übergangstemperatur stattfindet. Die ersten Ableitungen z. B der freien Enthalpie (Φ auch Gibbs'sches Potential genannt):

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad (3.1)$$

sind die Entropie (S) und das Volumen (V) bzw. die Gitterverformung (ε) bei der einachsigen Belastung durch die mechanische Außenspannung (σ):

$$S(T) = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\sigma}, \quad \varepsilon(\sigma) = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma}\right)_T. \quad (3.2)$$

In denselben Bezeichnungen für die Gitterverformung und Außenspannung kann die Gleichgewichtstrajektorie $T_0(\sigma)$ aus Gl. (3.1) bei der Temperatur $T = T_0$ berechnet werden:

$$d\Phi = -\Delta S^{AM} dT + \Delta\varepsilon^{AM} d\sigma = 0, \quad (3.3)$$

$$\frac{dT_0}{d\sigma} = \frac{\varepsilon^M}{\Delta S^{AM}} \quad (3.4)$$

wobei $\Delta S^{AM} = S^M - S^A$, $\Delta\varepsilon^{AM} = \varepsilon^M - \varepsilon^A \equiv \varepsilon^M$ die Entropie- und Gitterverformungsdifferenzen zwischen dem Austenit (Index A) und dem Martensit (Index M) bei der Hinumwandlung (Index AM) sind. Die Darstellungsform (3.4) ist als modifizierte Clausius-Clapeyron'sche Gleichung bekannt.

Also, bei den Übergängen ersten Ordnung zwischen den Phasen A und M gilt folgendes:

$$S^M \neq S^A \text{ und } \varepsilon^M \neq \varepsilon^A, \quad (3.5)$$

was andererseits bedeutet:

$$Q = T \cdot (S^M - S^A) := T\Delta S^{AM} \neq 0 \text{ und } A = \sigma \cdot \Delta\varepsilon^{AM} \neq 0. \quad (3.6)$$

Das Letztere besagt, dass die Übergänge ersten Ordnung durch die Ausgabe bzw. Annahme der Übergangswärme (Q) – latente Umwandlungswärme genannt – bzw. durch die mechanische an der Umgebung bzw. an dem System ausgeübte Arbeit (A) begleitet werden.

Bei den Übergängen zweiten Ordnung sind die Entropie und die Gitterverformung bzw. ein für das System ausgewählter Ordnungsparameter η im Übergangspunkt einander gleich:

$$S^M = S^A \text{ und } \varepsilon^M = \varepsilon^A \text{ bzw. } \eta^M = \eta^A. \quad (3.7)$$

Aus diesen Gründen bezeichnet man die Übergänge zweiten Ordnung als kontinuierliche Übergänge.

Die zweiten Ableitungen von thermodynamischen Potentialen:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}\right)_T = -V \cdot \kappa \quad (3.8)$$

sowie die gemischten Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \cdot \alpha_V, \quad (3.9)$$

wobei c_p – die isobare Wärmekapazität, κ – die Kompressibilität und α_V – der thermische Volumenausdehnungskoeffizient sind, weisen im Übergangspunkt finite oder infinite Sprünge auf.

3.3 Zusammenhänge zwischen dilatometerischen, kalorimetrischen und mechanischen Parametern

3.3.1 Entropie und thermische Ausdehnung

Da die gemischten Ableitungen in Gleichung (3.9) identisch sind, ergibt sich ein wichtiger Zusammenhang zwischen dem thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten und der Druckabhängigkeit der Entropie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V \cdot \alpha_V. \quad (3.10)$$

Bei anisotropen Festkörpern, zu denen vor allem niedrigsymmetrische Kristalle gehören, sollen lineare Charakteristiken der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung eingeführt werden, die in verschiedenen Achsenrichtungen des Kristallgitters gelten. Die Volumenänderung bei einer Temperatur- bzw. Druckänderung wird durch eine dimensionslose Dehnung

$$\varepsilon(T, p) := \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{L_x}{L_0}\right) + \ln\left(\frac{L_y}{L_0}\right) + \ln\left(\frac{L_z}{L_0}\right) \quad (3.11)$$

dargestellt, wo L_i ($i = x, y, z$) die Längen des Kristalls in drei Hauptachsenrichtungen ($V = \prod_i L_i$) sind.

Wirkt auf ein Kristall nicht der hydrostatische Druck, sondern eine uniaxiale mechanische Spannung σ_j in eine beliebige Richtung j ($j \neq i$), wird die Reaktion des Kristalls auf diese Wirkung durch eine der Kompressibilität ähnliche Größe s_{ij} in einer Tensorform:

$$s_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \sigma_j}\right)_{T, \sigma'} \quad (3.12)$$

beschrieben. Bei kleinen Spannungen (im elastischen Bereich) gilt

$$\vec{\varepsilon} = \hat{s} \cdot \vec{\sigma} \quad \text{oder} \quad \vec{\sigma} = \hat{s}^{-1} \cdot \vec{\varepsilon} := \hat{c} \cdot \vec{\varepsilon}, \quad (3.13)$$

wo $\hat{c} := \hat{s}^{-1}$ (beide sind Tensoren zweiten Stufe) der Elastizitätstensor ist. In dieser Betrachtung wird Gleichung (3.10) als Spannungsabhängigkeiten der Entropie im Zusammenhang mit den linearen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \cdot \left(\frac{\partial L_i}{\partial T}\right)_\sigma \quad (3.14)$$

umgeschrieben:

$$\alpha_i = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_i} \right)_{T, \sigma'}, \quad (3.15)$$

wo σ' alle anderen außer σ_i möglichen Komponenten der mechanischen Spannung in verschiedenen Richtungen bezeichnet.

3.3.2 Elastizitätsmodul und thermische Ausdehnung

Die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers widerspiegeln das Zusammenwirken der das Kristallgitter dieses Körpers bildenden Atomen. Dieses Zusammenwirken wird durch ein Modellpotential in der Form dargestellt, die den experimentell gemessenen Werten am nächsten entspricht bzw. sie und ihr Verhalten am besten beschreibt. Eine am meisten verwendete Form der Modellpotentials ist folgende:

$$U(r) = \frac{a}{r^m} - \frac{b}{r^n}, \quad m > n; \quad a, b > 0 \quad (3.16)$$

(bei $m = 12$, $n = 6$ als Lenard-Jones-Potential bekannt).

Aus dem Gleichgewichtsbedingung bei $r = r_0$, wo das Potential (3.16) ein Minimum aufweist:

$$U'(r_0) = -\frac{am}{r_0^{m-1}} + \frac{bn}{r_0^{n-1}} = 0, \quad (3.17)$$

bekommen wir den Wert für $r_0 = \left(\frac{ma}{nb} \right)^{\frac{1}{m-n}}$, sodass wir die Gleichgewichtswerte des Potentials und aller seinen k Ableitungen bei $r = r_0$ folgendermaßen berechnen können:

$$U(r_0) = \frac{a(1 - \frac{m}{n})}{r_0^m} < 0, \quad (3.18)$$

$$U^{(k)}(r_0) = \frac{(-1)^k}{r_0^k} \cdot \frac{mn}{n-m} \left[\prod_{i=0}^{k-1} (m+i) - \prod_{i=0}^{k-1} (n+i) \right] U(r_0) = (-1)^k \cdot K(k) \cdot \frac{U(r_0)}{r_0^k}. \quad (3.19)$$

wobei $K(k)$ eine für jede Ableitung konstante Zahlenkombination ist.

Das Modellpotential und seine Ableitungen können in der Nähe von r_0 mit Hilfe von Taylorreihe nur durch seinen Gleichgewichtswert $U(r_0)$ dargestellt werden:

$$\begin{aligned} U(r) &= U(r_0) + \frac{1}{2} U''(r_0) \cdot (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} U'''(r_0) \cdot (r - r_0)^3 + \dots \\ U'(r) &= U''(r_0) \cdot (r - r_0) + U'''(r_0) \cdot (r - r_0)^2 + \dots \approx U''(r_0) \cdot (r - r_0) \\ U''(r) &= U''(r_0) + U'''(r_0) \cdot (r - r_0) + 2U^{(4)}(r_0) \cdot (r - r_0)^2 + \dots \approx U''(r_0) + U'''(r_0) \cdot (r - r_0) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Das Potential steigt bei $r < r_0$, wo Abstoßkräfte zwischen den Atomen überwiegen, mit der Annäherung von Atomen schnell ins Endlose. Bei $r > r_0$ überwiegen Anziehungskräfte, die mit der Abstandsvergrößerung zwischen den Atomen schnell abschwächen, sodass das Potential bei $r \gg r_0$ gegen die Null geht.

Das Potential beschreibt die linear-elastische Verformung eines Festkörpers in der Nähe von r_0 , wo seine Form noch nah zur parabolisch-symmetrischen ist, während seine Asymmetrie (Anharmonismus) die Ursache für die thermische Ausdehnung ist. Dies lässt elastischen Charakteristiken mit denen der thermischen Ausdehnung in Zusammenhang bringen.

Der Elastizitätsschubmodul (G) kann aus dem Huck'schen Gesetz: $\sigma = G \cdot \varepsilon$, $G = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ und der Form (3.16) des Potentials ermittelt werden, wenn man die Verformung ε durch die interatomaren Abstände vor (r_0) und nach der Belastung (r) durch die Außenspannung (σ) als die auf eine Angriffsfläche ($A = r_0^2$) wirkende Kraft ($F = -gradU(r) = -U'(r)$) darstellt:

$$\varepsilon = \frac{r - r_0}{r_0}, \quad \sigma = \frac{F}{A} = \frac{-U'(r)}{r_0^2}, \quad G = \frac{1}{r - r_0} \cdot \frac{-U'(r)}{r_0}. \quad (3.21)$$

Aus (3.21) bekommen wir mit Berücksichtigung der Gleichung (3.20) die Proportionalität des Gleichgewichtselastizitätsmoduls G_0 beim absoluten Nullpunkt (ohne Wärmeschwingungen $r = r_0 = const$) und für den Elastizitätsmodul G bei einer Temperatur T zu der zweiten Ableitung des Potentials:

$$G_0 = G(r_0) = \frac{-U''(r_0)}{r_0} \text{ and } G = G(r) = \frac{-U''(r)}{r_0}. \quad (3.22)$$

Jetzt können wir die Änderung des Elastizitätsmoduls bei der Temperatursteigerung vom Nullpunkt bis zur Temperatur T und somit seinen Zusammenhang mit der linearen thermischen Ausdehnung mit Hilfe der zweiten Ableitung vom Modellpotential (3.20) und der Umschreibung der Gleichung (3.19) für die zweite und für die dritte Ableitung folgendermaßen berechnen:

$$\frac{G - G_0}{G_0} = \frac{U'''(r_0)}{U''(r_0)}(r - r_0) = -\frac{K(k=3)}{K(k=2)} \cdot \frac{(r - r_0)}{r_0} = -k_1 \alpha T \quad (3.23)$$

wo $k_1 = \frac{K(k=3)}{K(k=2)}$.

Differenziert man die Gleichung (3.23) über Temperatur, bekommt man den Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls $\frac{dG}{dT}$ und dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α :

$$\alpha = -\frac{k_1^{-1}}{G_0} \cdot \frac{dG}{dT}, \quad (3.24)$$

Der Koeffizient der thermischen Ausdehnung ist also eine grundlegende Charakteristik eines Festkörpers, dessen Verhalten bei der Wirkung von Außenparametern (Temperatur, Spannung u. ä.) bestimmte Zusammenschlüsse über die anderen internen Parameter machen lässt bzw. durch die Analyse von anderen bekannten Umwandlungscharakteristiken vorhergesagt werden kann.

4. Experimentelles

4.1 Material- und Umwandlungsarten

Als Untersuchungsobjekte wurden die Memory-Legierungen ausgewählt (Tabelle 1), welche die meistbekanntesten und praktisch anwendbaren Legierungen mit Memory-Eigenschaften und mit den meistbekanntesten, thermodynamisch, kristallographisch und physikalisch diversen martensitischen Umwandlungen präsentieren.

Die martensitischen Umwandlungen in *Cu*-Basis-FGL führen zur Bildung niedrigsymmetrischen, langperiodischen martensitischen Strukturen (*9R*, *2H*) aus dem hochsymmetrischen, nach dem *B2*- oder manchmal auch nach dem *DO₃*-Strukturtyp angeordneten Austenit. Sie alle weisen ähnliche Werte der spezifischen latenten Umwandlungswärme (q^{AM} , q^{MA}) und der spezifischen Umwandlungsentropie (Δs^{AM} , Δs^{MA}) bei sehr unterschiedlichen Hysteresebreiten (ΔT) und dementsprechend unterschiedlichen Werten der dissipierten Energie ($w_D^T = \Delta s \cdot \Delta T$ [23]) auf (Tabelle 2).

Die bekannte Umwandlung $B2 \leftrightarrow B19'$ des *B2*-Austenit in den nach dem *B19*-Strukturtyp angeordneten Martensit mit monokliner Verzerrung des Kristallgitters (*B19'*) findet in *NiTi*-Legierungen statt [24]. Die rhombohedrische Verzerrung des kubischen Kristallgitters – als die zu Übergängen zweiten Ordnung nahliegende martensitische Umwandlung $B2 \leftrightarrow R$ mit einer schmalen Hysterese – ist durch das höhere *Ni*-Gehalt in der Legierung Nr. 7 von der Umwandlung $B2 \leftrightarrow B19'$ auf der Temperaturskala getrennt. Die maximale martensitische Verformung erreicht in polykristallinen *NiTi*-Proben einen Wert von 2% beim $B2 \leftrightarrow R$ -Übergang und von 6% beim Übergang $B2 \leftrightarrow B19'$. Sowohl *Cu*-Basis als auch *NiTi*-Legierungen weisen bekanntlich die Anomalien des Elastizitätsmoduls im prämartensitischen Temperaturbereich auf.

Tabelle 4.1 Zusammensetzungen (at%), Kristallinzustand, Umwandlungstyp, Probenlängsachsenorientierung und die Ausgangslänge der untersuchten Proben

Nr.	Kristallinenzustand	Umwandlungstyp	Cu	Al	Zn	Mn	Ni	Ti	$[hkl]_A$	L_0, mm
1	Mono	$B2 \leftrightarrow 9R (\beta_1 \rightarrow \beta'_1)$	68.8	15.2	16.0	---	---	---	100	9,6
2	Mono*	$B2 \leftrightarrow 9R (\beta_1 \rightarrow \beta'_1)$	68.6	20.7	---	10.7	---	---	110	9,5
3	Mono	$B2 \leftrightarrow 2H (\beta_1 \rightarrow \gamma'_1)$	70.7	24.9	---	---	4.4	---	110	9,6
4	Mono**	$B2 \leftrightarrow 2H (\beta_1 \rightarrow \gamma'_1)$	70.6	24.7	---	---	4.7	---	110	14,3
5	Mono	$fzk \leftrightarrow fzt$	15.9	---	---	84.1	---	---	100	9,6
6	Poly	$B2 \leftrightarrow B19'$	---	---	---	---	49.8	50.2	---	9,6
7	Poly	$B2 \leftrightarrow \frac{B19'}{R}$	---	---	---	---	50.5	49.5	---	13,0

*Einkristall mit einer entwickelten Blockstruktur

**Chochralsky-Zuchtmethode

Eine tetragonale Verzerrung (mit Achsenverhältnis $c/a < 1$ [25]) des flächenzentrierten kubischen Kristallgitters des Austenits ($fzk \rightarrow fzt$ -Übergang) in *Mn-Cu*-Legierung (Nr. 5) ist ebenfalls eine den Übergängen zweiten Ordnung nahliegende Umwandlung, hängt mit der antiferromagnetischen Anordnung des paramagnetischen Austenits zusammen und findet bei der Neel-Temperatur T_N ($T_t = T_N$) statt. Die Steigung der Hystereseschleife bei der weiteren Temperatursenkung wird dabei nicht nur durch das Wachstum der Phasenfraktion des *fzt*-Martensits, sondern auch durch die Temperaturabhängigkeit (Brilluoin-Funktion) des Achsenverhältnisses bzw. des Parameters $\eta = (1 - c/a)$ im *fct*-Martensit bestimmt. Die maximale reversible Verformung ($\varepsilon_M = \eta \cdot 100\%$) erreicht ähnlich wie bei der $B2 \leftrightarrow R$ -Umwandlung in *NiTi* einen Wert von etwa 2%.

Somit sind verschiedene martensitische Umwandlungen in einem Temperaturbereich von -100°C (173 K) bis zu $+200^\circ\text{C}$ (473 K) in dieser Untersuchung umfasst worden.

4.2 Probenvorbereitung, Wärmebehandlung, Umwandlungstemperaturen

Alle Legierungen (Tabelle 1) wurden aus Komponenten mit Reinheit 99,99% geschmolzen. Die Zusammensetzungen sind durch das Ausgangskomponentenverhältnis berechnet und nach dem Schmelzen durch REM-Analyse von polykristallinen Proben sowie von Einkristallen nach ihrem Zucht kontrolliert worden.

Einkristalle der Cu-Basis (1–3) sowie Mn-Cu (5) Legierungen sind nach Bridgeman-Methode, während die Cu-Al-Ni Legierung (4) nach Chochralsky-Methode gezüchtet worden. Die NiTi-Legierungen (6, 7) sind in mehrkristallinen Zustand untersucht worden, wobei Proben 6 aus gewalzten Platten mit einer Stärke von 1 mm und Proben 7 aus gezogenem Draht mit einem Durchmesser von 1.5 mm ausgeschnitten wurden.

Es wurden folgende für diese FGL bekannte Standardwärmebehandlungen verwendet:

1. für Cu-Basis Legierungen: Glühen bei 850°C K für 0,2 h und Abschrecken ins Öl bei 150°C + Auslagern bei dieser Temperatur für 0,5 h und Abschrecken ins Wasser bei der Raumtemperatur;
2. für Mn-Cu Legierung: Glühen bei 850°C für 0,5 h und Abschrecken ins kalte Wasser + Altern bei 450°C für 1 h und Luftabkühlen;
3. für NiTi-Legierung: Glühen bei 850°C für 0,5 h und Abschrecken ins kalte Wasser.

Die charakteristischen Temperaturen und thermodynamischen Parameter aller der martensitischen Umwandlungen sind kalorimetrisch gemessen bzw. berechnet und in der Tabelle 4.2 präsentiert worden.

Tabelle 4.2 Charakteristische Umwandlungstemperaturen (°C, $\dot{T} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$) und thermodynamische Parameter der Proben in der Tabelle 4.1

Nr	M_s	M_f	A_s	A_f	ΔT	$q^{AM} / q^{MA},$ J/kg	$\Delta s, \frac{J}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	$w_D^T, \frac{J}{\text{kg}}$
1	-16.2	-24.8	-9,8	-1,5	18,3	5660/-6300	23,0	421
2	32.0	21.6	44.0	49.8	20,1	6600/ -6800	22.0	442
3	18.2/-12.2	6,0/-29.0	- 7.0/26.0	10,0/36.0	18,9/22,1	7200/ -7600	22,1	477
4	-15,7	-20,5	-12,0	- 9,3	7,0	7400/ -8500	20.7	145
5	162,4	153,0	156,0	167,2	3,9	2600/ -2600	5.6	22
6	64.0	56.0	96,0	104,0	40,0	27700/-27900	81.3	3252
7	-4,0 $T_R=49$	-19,0	19,2	37,0	39,6 3,5	27700/-27900 7450/ -7860	81.3 24,0	3220 80

Die Messproben für Kalorie- und Dilatationsmessungen wurden dabei aus denselben Einkristallen und polykristallinen Halbzeugen ausgeschnitten. Alle dilatometrischen Proben hatten planparallel geschliffenen Endungen.

4.3 Versuchsverfahren

Die Strukturuntersuchungen und Orientierungsbestimmungen von Einkristallen wurden in einem Elektronendurchstrahlmikroskop JEOL-200C durchgeführt [26]. Die Zusammensetzungsanalyse wurde in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt.

Die latente Umwandlungswärme und die charakteristischen Umwandlungstemperaturen wurden in einem differentialen Skanierkalorimeter DSC-7 "PERKIN ELMER" PC-Serie mit einer vollcomputerisierten Experimentssteuerung und Verarbeitung von kalorimetrischen Daten gemessen. Verarbeitung von kalorimetrischen Kurven zu Schleifen der thermischen Hysterese wurde mit Hilfe des Programms "Partial Area" durchgeführt, das den Umwandlungsgrad bzw. die Phasenfraktion des Martensit (z) bei jeder vorgegebenen Temperatur im Zweiphasentemperaturbereich berechnen lässt. Diese Methodik, einschließlich der Bestimmung von Umwandlungstemperaturen und Berechnung der Gleichgewichtstemperatur, ist in [23] ausführlich beschrieben.

Probenlängeänderungen in Temperaturbereichen von -100°C bis zu 300°C bei verschiedenen und während jeder Messung konstant gehaltenen Abkühl- und Aufheizraten wurden in einem NETZSCH-Dilatometer mit Verwendung des Tieftemperaturmesselementes durchgeführt, wobei ein darüber geschobener waagerechter Rohrofen mit einem durch flüssigen Stickstoff kühlbaren Mantel die Temperaturänderung der ganzen Messeinrichtung mit dem Probehälter ermöglichte. Das Thermoelement kontaktierte die Oberfläche der Messprobe, wobei der Wärmeaustausch zwischen den beiden durch eine Thermopaste gesichert wurde.

Die Ausdehnungskoeffizienten sind mit Hilfe der integrierten Software „Thermal Analysis“ berechnet worden. Alle graphischen Darstellungen von experimentellen Ergebnissen sind mit dem Computerprogramm "ORIGIN 6.0" gemacht worden.

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1 Dilatometrische und kalorimetrische Hystereseschleifen und Parameter

5.1.1 Cu-Basis Formgedächtnislegierungen

Dilatometrische Ergebnisse für Cu-Basis-Legierungen wurden nur an Einkristallen mit zwei verschiedenen Längsachsenorientierungen (Tabelle 4.1) gewonnen (Fig. 5.1 - 5.4). Wie man aus diesen Graphiken sehen kann, unterscheiden sich die gemessenen und berechneten Parameter wie die Längeänderung und der Koeffizient der linearen thermischen Ausdehnung nicht nur nach ihren Größen, sondern auch nach ihren Vorzeichen. Aus diesen Graphiken ermittelten Werte sind in die Tabelle 5.1 für alle untersuchten FGL zusammengeführt.

Tabelle 5.1 Längeänderung (μm), Verformung (%) und Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung (K^{-1}) in austenitischem, martensitischem und in Übergangstemperaturbereichen

Proben-Nr.	ΔL	ε_d	$\alpha^A \cdot 10^6$	$\alpha^{AM} \cdot 10^6$	$\alpha^M \cdot 10^6$	$\alpha^{MA} \cdot 10^6$	A_H	k_a
1: γ	+3,7	+0,04	18,0	-170	7,0	-240	0,7	0,994
β'_1	-1,7	-0,03		+130		+100	1,3	0,996
2	-120,0	-1,26	24,0	1490	24,0	2950	0,5	0,750
3	+60,0	+0,63	18,0	-380	0,0	-380	1,0	0,840
4	+22,0	+0,15	5,0	-1180	13,0	-1050	1,1	0,960
5	-48,0	-0,50	45,0	510	40,0	430	1,2	0,750
6	-15,0	-0,16	8,0	210	8,0	190	1,1	0,970
7: B19'	+2,4	+0,02	25,0	-22	12,0	-30	0,7	0,997
R	+4,0	+0,03		--	10,0	-210	--	0,990

In den Spalten der Tabelle sind sowohl die absolute Verlängerung $\Delta L = L - L_0$ in μm , als auch eine relative Verlängerung von Proben (als Verformung $\varepsilon_d = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100\%$) und Koeffizienten

der linearen thermischen Ausdehnung in reinen Austenit- (α^A) und Martensitphasen (α^M) sowie in Zweiphasentemperaturbereichen während der Hin- (α^{AM}) und Rückumwandlungen (α^{MA}) angegeben worden.

Die letzteren Werte für die Zweiphasentemperaturbereiche widerspiegeln eher kinetische Charakteristiken der Umwandlung, als die thermische Ausdehnung von Zweiphasenmischungen. Unterschiedliche Werte α^{AM} und α^{MA} weisen auf eine Asymmetrie der Hystereseschleife hin, sodass ein quantitatives dimensionsloses Maß:

$$A_H = \frac{\alpha^{AM}}{\alpha^{MA}} \quad (5.1)$$

der Asymmetrie von Hystereseschleifen eingeführt werden kann.

Die auf diese Weise berechneten Asymmetriewerte sind ebenfalls in die Tabelle eingeführt worden und zeigen, dass nur die Hystereseschleife Probe 3 symmetrisch ist ($A_H = 1$). Die meisten anderen Hystereseschleifen sind asymmetrisch, wobei beide Fälle: $A_H < 1$ (Proben 1, 2, 7) – die Hinumwandlung ist langsamer als die Rückumwandlung und $A_H > 1$ (Proben 4, 5, 6) – umgekehrt, vorhanden sind.

Wir sprechen hier von Umwandlungs- bzw. Verformungsgeschwindigkeiten denn:

$$\frac{\alpha^{AM}}{\alpha^{MA}} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{d\Delta L^{AM}}{dT} / \frac{1}{L_0} \cdot \frac{d\Delta L^{MA}}{dT} = \frac{d\varepsilon^{AM}}{r_{sc} \cdot dt} / \frac{d\varepsilon^{MA}}{r_{sc} \cdot dt} = \frac{\dot{\varepsilon}^{AM}}{\dot{\varepsilon}^{MA}}, \quad (5.2)$$

wobei r_{sc} - konstante, für jede Messung vorprogrammierte Skannierungsrate und:

$$\dot{\varepsilon}^{AM/MA} \equiv \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{d\Delta L^{AM/MA}}{dt} \quad (5.3)$$

eben die Geschwindigkeit der Längeänderung während der Umwandlung bei einer konstanten Scannierungsrate sind. Bei $A_H = 1$ ist die Hystereseschleife ideal symmetrisch. Das Vorzeichen weist darauf hin, ob eine Verkürzung ($-\Delta L$, $+\alpha$) oder eine Verlängerung ($+\Delta L$, $-\alpha$) einer Probe während der Umwandlung stattfand.

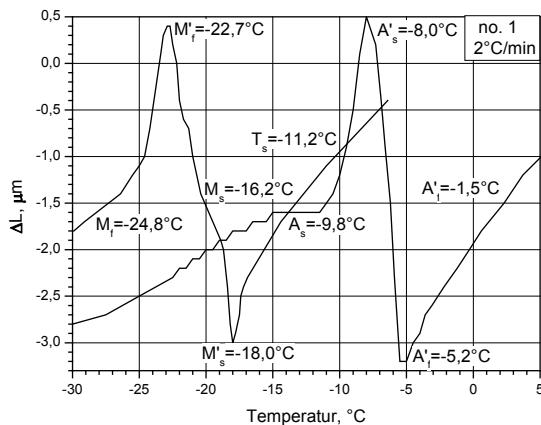


Fig. 5.1 a: Abhängigkeit der Längeänderung ($Cu-Al-Zn$, Probe 1) von der Temperatur während der Hin- und Rückumwandlung

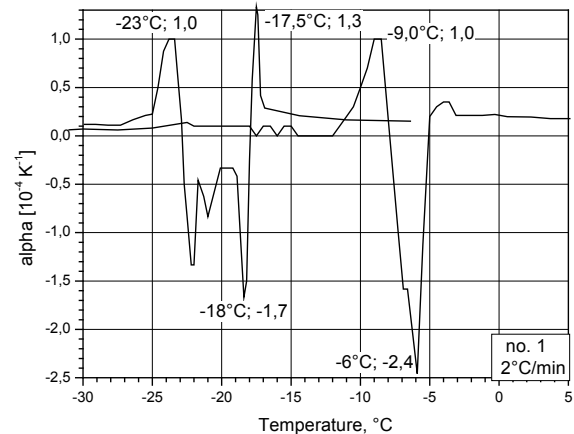


Fig. 5.1 b: Koeffizient der thermischen Ausdehnung vs. Temperatur ($Cu-Al-Zn$, Probe 1) im Übergangsbereich

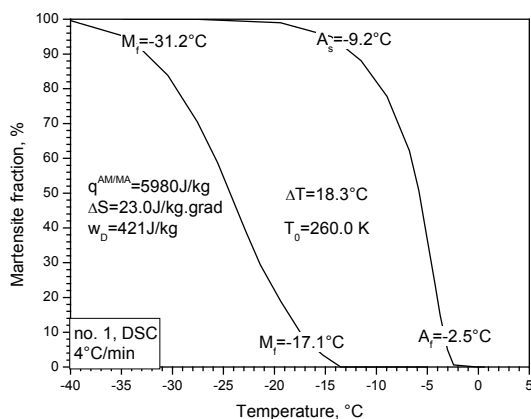


Fig. 5.1 c: Die aus kalorimetrischen Messungen ermittelte Umwandlungshystereseschleife Probe 1

Derartige Sprünge der Längeänderungen wären durch das Zusammenwirken von zwei verschiedenen martensitischen Umwandlungen $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ und $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ in $Cu-Al-Zn$ -FGL möglich. Die Umwandlung $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ findet zwar nur unter mechanischer Spannung statt, kann aber in

Sehr interessant ist das ungewöhnliche Dilationsverhalten der Einkristallprobe Nr. 1 im Übergangsbereich (Fig. 5.1 a). Die Hinumwandlung beginnt bei der Abkühlung mit Steigung der normalen Verkürzung der Probe. Nach dem Erreichen des Temperaturbereiches des linearen Wachstums der martensitischen Phase

($\frac{dz}{dT} = const$, Fig. 5.1 c) startet sprunghaft schnell-

le Verlängerung der Probe. Am Ende des linearen Wachstumstemperaturbereiches setzt ebenfalls sprunghaft die Verkürzung der Probe wieder ein. Äußerlich entspricht ein derartiges Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten (Fig. 5.1 b) den Übergängen zweiten Ordnung mit finiten Sprüngen von zweiten Ableitungen des thermodynamischen Potentials wie in (3.8) und (3.9). Allerdings zeigen kalorimetrische Kurven typische für Umwandlungen ersten Ordnung monotone exotherme (Hinumwandlung) und endotherme (Rückumwandlung) Peaks.

diesem Falle als einer der Akkommodationsmechanismen – die Minimierung der sich während der Keimbildung und des Wachstums von β'_1 -Martensitkristallen entwickelten mechanischen Innenspannungen – eintreten.

Die pure Gitterverformung (Bain'sche Dilatation) weist für eine der kubischen Achsen ([100] – die Längsachse unserer Einkristallprobe) bei diesen zwei Umwandlungen verschiedene Vorzeichen auf: Verkürzung bei $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ und Verlängerung bei $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$. Dabei ist die latente Umwandlungswärme für die beiden Umwandlungen fast die gleiche, sodass sie für Kalorimetrie nicht zu unterscheiden sind, wie es auch Fig. 5.1 c zeigt.

Eine andere der möglichen Erklärungen solcher Sprünge des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung wäre in der Akkommodation der Gitterverformung bei der einzigen $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ -Umwandlung zu suchen. Die durch die Gitterverformung aufgerufenen mechanischen Innenspannungen können nach dem Erreichen eines Niveaus durch sekundäre, zu Bildung von Zwillingen führende Verschiebungen von Atomschichten minimiert werden. Diese sogenannte Verformung beim invarianten Kristallgitter ist als der erste Akkommodationsmechanismus bekannt. Eine weitere Akkommodation der Gitterverformung während der Umwandlung erfolgt durch die Bildung von komplexen Gruppen von Martensitkristallen bei ihrem Zusammenwachsen von Martensitkristallen. Dies ist als der zweite Akkommodationsmechanismus bei martensitischen Umwandlungen in FGL bekannt.

Gegen solche allgemeinbekannte Akkommodationsmechanismen spricht in diesem Falle jedoch sowohl die dilatometrisch beobachtende, abwechselnde Wirkung der Gitterverformung und der Akkommodationsprozesse, die normalerweise gleichzeitig verlaufen, als auch Verhältnis zwischen den negativen (durch die Gitterverformung) und positiven (Rücksetzung durch die Akkommodation) Werten von Längeänderungen, das eigentlich kleiner oder gleich 1

$$(k = \left| \frac{\Delta L^+}{\Delta L^-} \right| \leq 1) \text{ sein soll.}$$

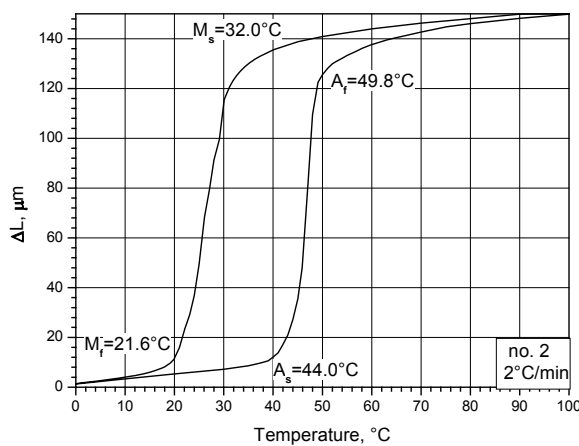


Fig. 5.2 a: Abhängigkeit der Längeänderung (*Cu-Al-Mn*, Probe 2) von der Temperatur während der Hin- und Rückumwandlung

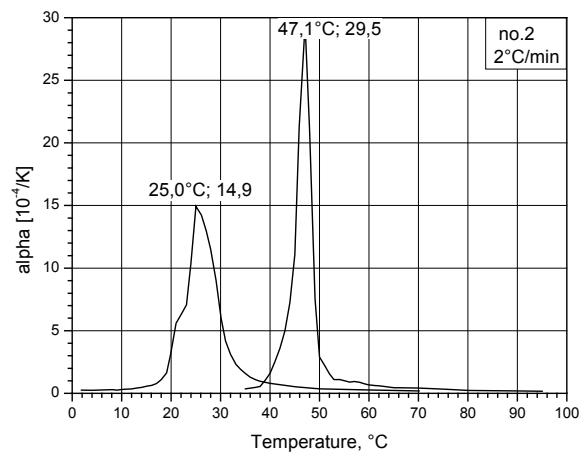


Fig. 5.2 b: Koeffizient der thermischen Ausdehnung vs. Temperatur (*Cu-Al-Mn*, Probe 2) im Übergangstemperaturbereich

Die minimale Längeänderung bzw. die minimale spontane Verformung der *Cu-Al-Zn*-Probe (Tabelle 5.1) weist jedenfalls auf eine sehr effektive Akkommodation (nach welchem Mechanismus auch immer) der Gitterverformung hin, die eine makroskopische Probenverformung bei den spannungsinduzierten Umwandlungen in Einkristallen dieser Legierungen (Probe 1) bis zu 8% für die Orientierung $\langle 100 \rangle$ [25] verursacht.

Maximale Längeänderung zeigen (Fig. 5.2 a, Tab. 5.1) *Cu-Al-Mn*-Einkristalle mit Orientierung [110] der Längsachse (Probe 2). Aber auch diese Verformung liegt an der Verformungs-

elastizitätsgrenze dieser Legierung (ca. 0,013). Die maximale, für diese Proben unter der Zugspannung experimentell ermittelte [27] martensitische Verformung beträgt 5.0%.

Das Verhältnis zwischen der Dilatation ε_d und der maximalen spannungsinduzierten martensitischen Verformung ε_{\max}^M :

$$k_n = \frac{|\varepsilon_d|}{\varepsilon_{\max}^M} \quad (5.4)$$

zeigt, dass etwa 25% der Gitterverformung nicht akkommodiert bleibt bzw. der Akkommodationsgrad k_a :

$$k_a = (1 - k_n) \cdot 100\% \quad (5.5)$$

nur etwa 75% beträgt.

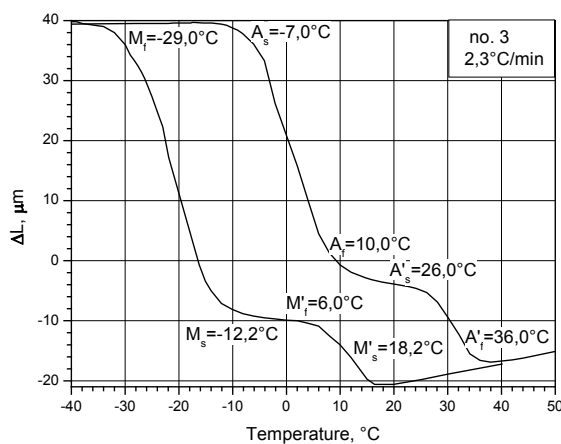


Fig. 5.3 a: Abhängigkeit der Längeänderung (*Cu-Al-Ni* Probe 3) von der Temperatur während der Hin- und Rückumwandlung

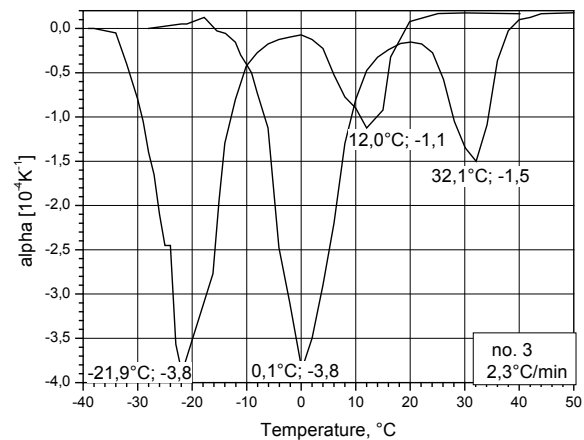


Fig. 5.3 b: Koeffizient der thermischen Ausdehnung vs. Temperatur (*Cu-Al-Ni*, Probe 3) im Übergangstemperaturbereich

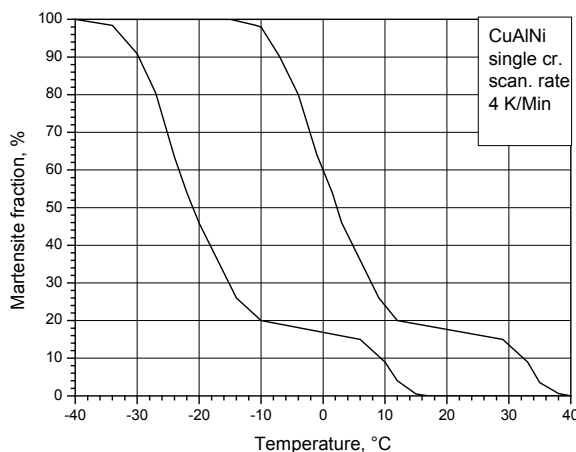


Fig. 5.3 c: Die aus kalorimetrischen Messungen ermittelte Umwandlungshystereseschleife Probe 3

{110}[110] stattfindet, kann die nicht akkommodierte Verformung innerhalb einer Martensitvariante durch verschiedene Stärke von Zwillingvarianten dargestellt werden. Weisen alle Zwillingspaare eine gleiche Stärke (Anzahl der Schubebenen innerhalb einer Zwillingvariante) auf,

Fördernd für eine perfekte Akkommodation der Gitterverformung ist auch das gut bekannte und in dieser Legierung festgestellte Erweichen des elastischen Schubmoduls, welches für sehr kleine kritische Schubspannungen in Schubsystemen {110}[110] in der Nähe von der Starttemperatur der martensitischen Umwandlung sorgt. Verschiebungen von Atomebenen durch Gleiten von partiellen Versetzungen in diesen Schubsystemen führen sowohl zur primären Gitterverformung und somit zur martensitischen Umwandlung als auch zu der sekundären Verformung mit invariantem Gitter, sprich zur Zwillingsbildung innerhalb einer Martensitvariante.

Da die Zwillingsbildung durch die Verschiebungen in demselben Schubsystem

ist die Akkommodation vollkommen (100%) und die resultierende spontane Verformung gleich Null.

Der Akkommodationsgrad von 75% bedeutet, dass das Stärkeverhältnis von positiven (Verlängerung) und negativen (Verkürzung der Probe 2 in Richtung $\langle 110 \rangle$) Zwillingsvarianten etwa $\frac{3}{4}$ beträgt. Dasselbe gilt für den zweiten Akkommodationsmechanismus: Sind alle Orientierungsvarianten von Martensitmonodomänen in einer Einkristallprobe mit bestimmter Orientierung ihrer Längsachse gleichermaßen vorhanden, ist die Akkommodation der martensitischen Verformung perfekt und die Dilatation entlang der Probenlängsachse gleich Null. Dies bedeutet, dass die ganze Gitterverformung durch den zweiten Akkommodationsmechanismus vollkommen akkommodiert. Beträgt der Akkommodationsgrad 75% wie in Probe 2, bedeutet dies, dass die Anzahl der Martensitvarianten mit negativem Beitrag in der Probe auf 25% die Anzahl deren mit positivem Beitrag übersteigt. Mehr dazu in der Diskussion (Kapitel 6).

Derartige Betrachtung von Akkommodationsmechanismen und -graden legt die Annahme nah, dass das Vorzeichen der spontanen, dilatometrisch ermittelten Verformung (Verkürzung oder Verlängerung der Probe während der Hinumwandlung) einen zufälligen Charakter aufweisen darf, wenn keine weiteren die Orientierung von Martensitvarianten beeinflussenden Faktoren wie z. B. Innenspannungen in der Probe vorhanden sind. Der Akkommodationsgrad hängt von den elastischen Eigenschaften wie die auch durch sein Erweichen bestimmte Größe des Elastizitätsmoduls ab. Sein minimaler Wert bzw. die Größe der nicht akkommodierten spontanen Verformung wird durch die elastische Verformungsgrenze beschränkt, die nicht überschritten werden darf. Unter dieser Grenze kann die nicht akkommodierte, spontane martensitische Verformung einen beliebigen, wahrscheinlich durch innere Defektenstruktur und innere Restspannungen beeinflussten Wert erreichen.

Diese spontane dilatometrisch ermittelte Verformung der Einkristallprobe 3 mit der gleichen Längsachseorientierung, welche allerdings durch die martensitische Umwandlung $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ verursacht wird, beträgt nur die Hälfte (Tab. 5.1, Fig. 5.3 a und 5.3 b) deren in der Einkristallprobe 2 und hat das andere Vorzeichen ($\Delta L^{AM} > 0, \Delta L^{MA} < 0$ und $\alpha^{AM} < 0, \alpha^{MA} < 0$) genauso wie dieses für Probe 4. Der Akkommodationsgrad der maximalen martensitischen Verformung in die Richtung $\langle 110 \rangle$ bei der maximalen martensitischen Verformung $\varepsilon_{\max}^M = 4\%$ [27] beträgt etwa 84%, also wesentlich größer als der in Probe 2.

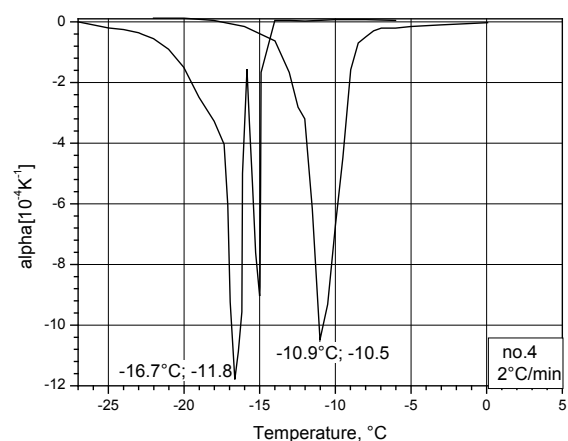
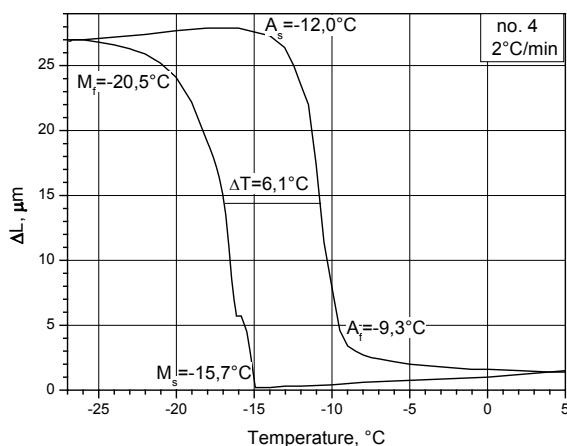


Fig. 5.4 a: Abhängigkeit der Längeänderung $Cu-Al-Ni$, Probe 4) von der Temperatur während der Hin- und Rückumwandlung

Fig. 5.4 b: Koeffizient der thermischen Ausdehnung vs. Temperatur ($Cu-Al-Ni$, Probe 4) im Übergangstemperaturbereich

Die Dilatation ($\alpha^{AM} < 0$) Probe 4 – dieselbe Legierung und ein Einkristall mit der gleichen Orientierung nur aus einem anderen Zuchtverfahren – ist noch kleiner 0,15% (Fig. 5.4 a, 5.4 b und Tab. 5.1), und der Akkommodationsgrad von 96% ist somit noch größer. Diese Unterschiede von Akkommodationsgraden sind möglicherweise auf das in diesen Legierungen ebenso

wie in *Cu-Al-Zn*-FGL experimentell festgestellte Erweichen des Elastizitätsmoduls zurückzuführen.

Die zweistufige Umwandlung, die auch kalorimetrisch gemessen wurde (Fig. 5.3 c), deutet sich auch in der dilatometrischen Kurve Probe 4 (Fig. 5.4 a) für die Hinumwandlung an. Dies hat aber eher mit der Einkristallqualität (seiner Homogenität) etwas zu tun und nicht mit einer Reihenfolge von verschiedenen martensitischen Umwandlungen oder mit der Akkommodationspezifität. Darauf weist auch die kleinere (schmalere) Hysterese der Umwandlung in der Einkristallprobe 4 hin, die offensichtlich mehr homogen ist und weniger Defekten beinhaltet.

5.1.2 *Mn-Cu*- Formgedächtnislegierung mit magnetostruktureller Umwandlung

Wie es oben in 4.1 bereits erwähnt wurde, findet in *Mn-Cu*-FGL martensitische Umwandlung des flächenzentrierten kubischen Gitters des paramagnetischen Austenits in den flächenzentrierten tetragonalen und antiferromagnetischen Martensit ($fzc \rightarrow fct$) statt. Diese Umwandlung wird durch die verzerrende Wirkung (ähnlich der Magnetostruktion in Ferromagneten) der sich bei der Neel Temperatur ($T_N = T_t$) antiferromagnetisch anordnenden Atommagnetmomenten verursacht und ist mit der Magnetumwandlung gekoppelt [25].

Dies bedeutet, dass die martensitische Umwandlung in demselben Temperaturbereich $M_s \leq T_N = T_t \leq A_f$ stattfindet, und beide Umwandlungen die Züge von Umwandlungen sowohl ersten als auch zweiten Ordnung aufweisen: sehr kleine latente Wärme, sehr schmale Hysterese, kleine Sprünge des Kristallgitterparameters bei der Umwandlungstemperatur und ihre monotone Änderung bei weiterer Temperatursenkung (Fig. 5.5 d).

Das Achsenverhältnis im tetragonalen Kristallgitter ist kleiner als die Eins ($\frac{c}{a} < 1$), was zur Verkürzung einer Monodomänenprobe mit Längsachseorientierung [001] während der Hinumwandlung führt. Genau dies wird auch bei Dilatationsmessungen unter der Temperatur M_s (Fig. 5.5 a, Tab. 5.1) beobachtet.

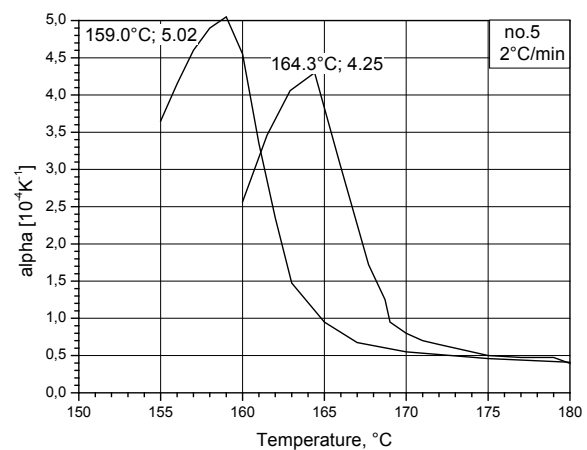
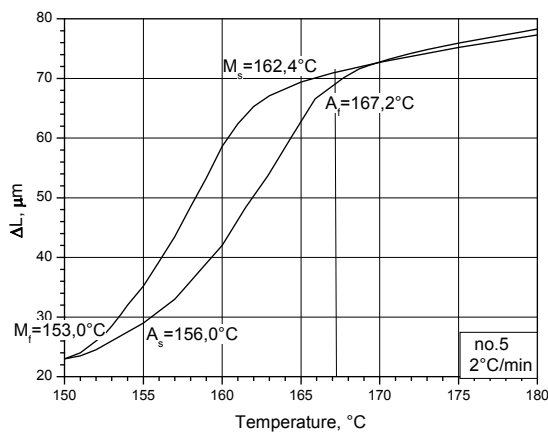


Fig. 5.5 a: Abhängigkeit der Längeänderung (*Mn-Cu*, Probe 5) von der Temperatur während der Hin- und Rückumwandlung

Fig. 5.5 b: Koeffizient der thermischen Ausdehnung vs. Temperatur (*Mn-Cu*, Probe 5) im Übergangstemperaturbereich

Etwas überraschend für diese „feine“ Umwandlung mit relativ kleiner Gitterverformung $\varepsilon_{\text{max}}^M = (1 - \frac{c}{a}) \approx 0,02$ ist eine vergleichbar (mit denen von Proben 2, 3, 4) große Längeänderung im Übergangstemperaturbereich, obwohl auch diese spontane Verformung ($\varepsilon_d = 0,5\%$, Tab. 5.1) im elastischen Verformungsbereich liegt und mit dem in den *Mn-Ni*-FGL mit dem gleichen Umwandlungsmechanismus gemessenen Dilatationswert von $0,5\%$ [23] übereinstimmt.

Bei denselben wie auch in allen anderen untersuchten Legierungen geltenden Akkommodationsmechanismen (vor allem der 1. Mechanismus) ist die Akkommodationsgrad (5.5) $k_a = (1 - \frac{\epsilon_d}{\epsilon_{max}^M}) = 0,75$ ziemlich gering, nur 75%, wie der in der Probe 2. Dabei ist in dieser Legierung, im Unterschied zur Legierung 2, ein wesentliches Erweichen des Elastizitätsmoduls im prämartensitischen Temperaturbereich der paramagnetischen Matrix experimentell festgestellt worden.

Diese große nicht akkommodierte, spontane Verformung hängt offensichtlich mit dem für die Übergänge zweiten Ordnung spezifischen Verhalten der Gitterverformung bzw. des Ordnungsparameters η zusammen, der als Verhältnis

$$0 \leq \eta = \frac{\epsilon^M}{\epsilon_{max}^M} \leq 1 \quad (5.6)$$

eingeführt werden kann. Bei der Übergangstarttemperatur M_s findet nur minimale sprunghafte Gitterverformung statt, die im Elastizitätsbereich liegt und durch Zwillingsbildung gar nicht oder nur minimal akkommodiert werden muss, zumal schon deswegen, dass die Umwandlung des ganzen Volumens bei der Temperatur $T_f \approx M_s$ stattfindet und der Zweiphasenzustand kaum vorhanden ist. Bei der weiteren Temperatursenkung steigt der Ordnungsparameter bis zu seinem maximalen Wert. Allerdings wird auch diese Gitterverformung durch eine für die Übergänge ersten Ordnung übliche, wenn auch kleine Wärmeabgabe begleitet.

Die kalorimetrisch durch die Messungen der latenten Wärme in vollen und partiellen Umwandlungszyklen ermittelten Hystereseschleifen sind auf der Fig. 5.5 c dargestellt. Die Linie des Phasengleichgewichts, die durch die Starttemperaturen der Hin- und Rückumwandlungen in partielle Umwandlungszyklen verläuft, entspricht qualitativ und quantitativ der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters (Gl. 5.6, Fig. 5.5 d).

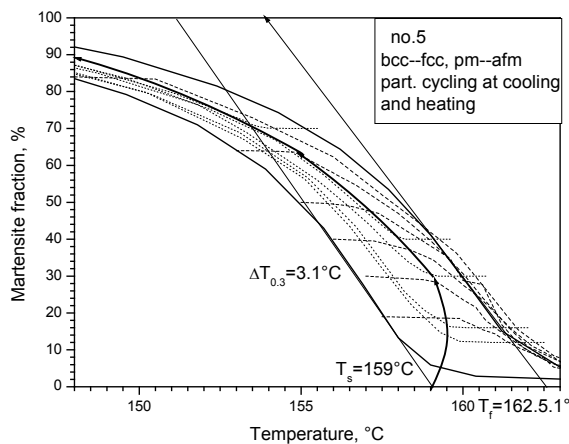


Fig. 5.5 c: Kalorimetrisch ermittelte Hystereseschleife (Probe 5) und die durch die Startumwandlungstemperaturen in partiellen Zyklen festgestellte Gleichgewichtslinie

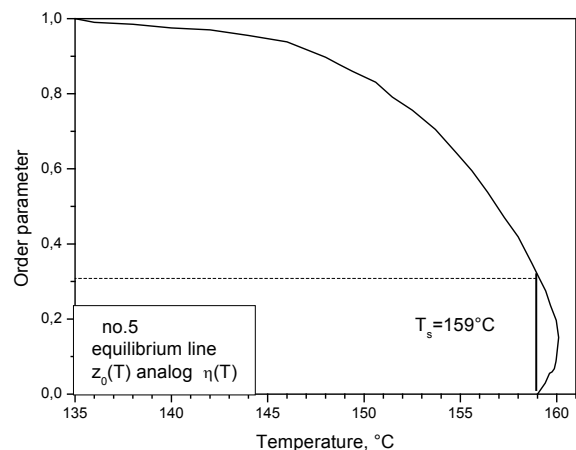


Fig. 5.5 d: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters (Probe 5)

So kann der Verformungssprung bei der Starttemperatur T_f der martensitischen Umwandlung aus Fig. 5.5 d bei $z \approx 0.3$ berechnet werden:

$$\Delta \epsilon^M (T_f) = 0.02 \cdot 0.3 \approx 0.006 \quad (5.7)$$

Wie es also aus (5.7) zu sehen ist, liegt dieser Wert weit unter der Elastizitätsgrenze. Bei der Temperatur ca. 140°C nähert sich der Ordnungsparameter seinem maximalen Wert. Diese ka-

loriometrisch ermittelten Daten stimmen mit denen aus der Dilatometrie (Fig. 5.5 a) im Verlauf der Umwandlungskurven im Übergangstemperaturbereich überein.

Derartiger Ablauf der Umwandlung bestimmt auch die gesetzmäßige Asymmetrie $A_H = \frac{\alpha^{AM}}{\alpha^{MA}} = 1.2$ der Hystereseschleife (Fig. 5.5 a, 5.5 b, Tab. 5.1) mit etwas mehr ausgedehnter Rückumwandlung, denn die Umwandlungstrajektorien laufen bei $\eta \rightarrow 1$ zusammen und bei $\eta = 0.3$ ($T = T_t$) sind sie durch eine relativ schmale Temperaturhysterese getrennt. Sonst sind die Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung des Austenits und des Martensits, wie auch in allen untersuchten Legierungen, einander gleich und wesentlich größer als diese in anderen Proben.

5.1.3 TiNi-Basis Formgedächtnislegierungen

TiNi-Formgedächtnislegierungen mit dem B2-geordneten Austenit weisen je nach ihrer Zusammensetzung im stöchiometrischen Bereich verschiedene Reihenfolgen von martensitischen Umwandlungen. Die Hauptumwandlung $B2 \rightarrow B19'$ (B2-Austenit in den B19 geordneten Martensit mit einem monoklin verzerrten orthorhombischen Kristallgitter) sorgt für große reversible Verformung.

Die besten Memory-Eigenschaften dieser Legierungen, im Vergleich zu denen der anderen FGL, werden allerdings durch das Zusammenspiel dieser Umwandlung mit der Umwandlung $B2 \rightarrow R$ gewährleistet, wobei R rombohedralische Struktur bezeichnet, welche durch Atomverschiebungen $\{111\}\{112\}$ in der B2-Struktur zustande kommt. Diese Umwandlung zählt wegen einer schmalen (ca. 3°C) Hysterese ebenfalls zu Umwandlungen nahen zu denen der zweiten Ordnung. Sie führt ebenfalls zu einer reversiblen Verformung von etwa 2%, während die durch die $B2 \rightarrow B19'$ -Umwandlung verursachte Verformung 6% beträgt.

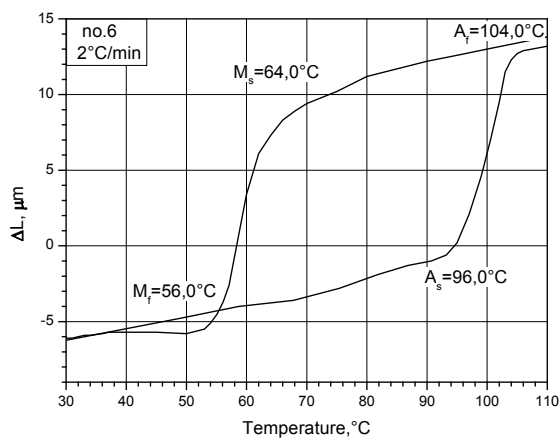


Fig. 5.6 a: Abhängigkeit der Längeänderung ($TiNi$, Probe 6) von der Temperatur während der Hin- und Rückumwandlung

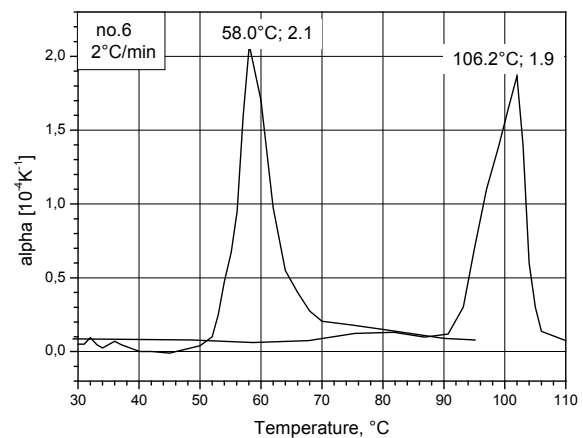


Fig. 5.6 b: Koeffizient der thermischen Ausdehnung vs. Temperatur ($TiNi$, Probe 6) im Übergangstemperaturbereich

In der equiatomen Legierung $Ti_{50}Ni_{50}$ (Probe 6) wird nur die Umwandlung $B2 \rightarrow B19'$ beobachtet, während die Umwandlung $B2 \rightarrow R$ parallel im Hintergrund läuft und nur in partiellen Zyklen ausgesondert werden kann [23]. Dilatometrische Kurven für Hin- und Rückumwandlung bilden eine für die $B2 \leftrightarrow B19'$ -Umwandlung typische fast symmetrische ($A_H = 1.1$) und breite (37°C) Hystereseschleife (Fig. 5.6 a und b, Tab. 5.1).

Die Dilatation der polykristallinen, aber durch Walzen texturierten Probe [28] im Zweiphasenbereich ($\alpha^{AM} > 0$) ist relativ gering ($\epsilon_d = 0.0016$). Der Akkommodationsgrad k_a beträgt somit mehr als 97%. Die fast vollständige Akkommodation der Gitterverformung während der martensitischen Umwandlung in $TiNi$ -FGL ist bekannt, wobei der 2. Akkommodationsmecha-

nismus – Bildung von komplexen Gruppen aus zusammengewachsenen Martensitvarianten – hier besonders effektiv ist. Diese hohe Akkommodationsfähigkeit trägt ihrerseits zusammen mit dem wesentlichen Erweichen des Elastizitätsmoduls zu perfekten Memory-Eigenschaften von diesen Legierungen bei.

Beim Abkühlen der martensitischen Phase gleich unter die Temperatur M_f ist der Koeffizient der linearen thermischen Ausdehnung in einem Temperaturbereich von etwa 10°C ($40 \div 50^\circ\text{C}$) gleich Null, also in diesem Temperaturbereich weist die martensitische Phase dieser FGL, wie die martensitische Phase Probe 3 auch, aber in viel breiterem Temperaturbereich, die sogenannte invari Eigenschaft. Die Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung des Austenits und des Martensits sind einander gleich, haben aber wesentlich kleineren dem der Probe 1 ähnlichen Wert als die anderen untersuchten FGL.

In $TiNi$ -FGL mit höherem Ni -Gehalt, wie der in Probe 7, sinken die $B2 \rightarrow B19'$ -Umwandlungstemperaturen drastisch, während die der $B2 \rightarrow R$ -Umwandlung kaum beeinflusst werden. Dadurch trennen sich die Temperaturbereiche der beiden Umwandlungen, sodass die Umwandlungsreihenfolge $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ realisiert wird (Fig. 5.7 a und b).

In dieser Probe bzw. bei dieser Umwandlungsreihenfolge verlängert sich die Probe sowohl bei der $R \rightarrow B19'$ -Umwandlung ($\alpha^{R \leftrightarrow B19'} < 0$), als auch bei der $B2 \rightarrow R$ -Umwandlung ($\alpha^{B2 \leftrightarrow R} < 0$). Die resultierende spontane Verformung der Probe ist noch geringer als die der Probe 6, wobei diese durch die $B2 \leftrightarrow B19'$ -Umwandlung verursachte Verformung sogar kleiner als die durch die $B2 \leftrightarrow R$ ($\varepsilon_d^{B2 \leftrightarrow B19'} = 0.0002$, $\varepsilon_d^{B2 \leftrightarrow R} = 0.0003$. Tab. 5.1) verursachte Dilatation ist.

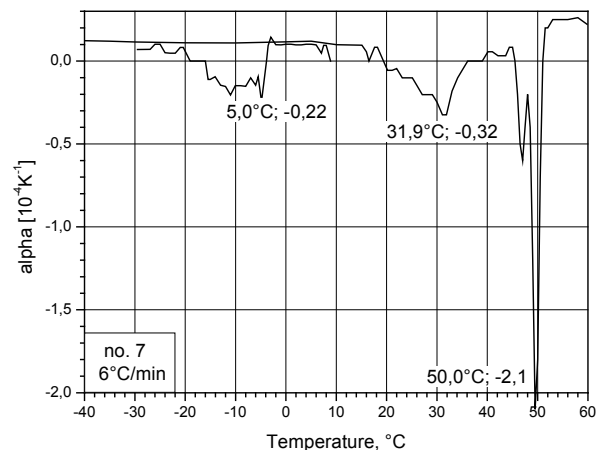
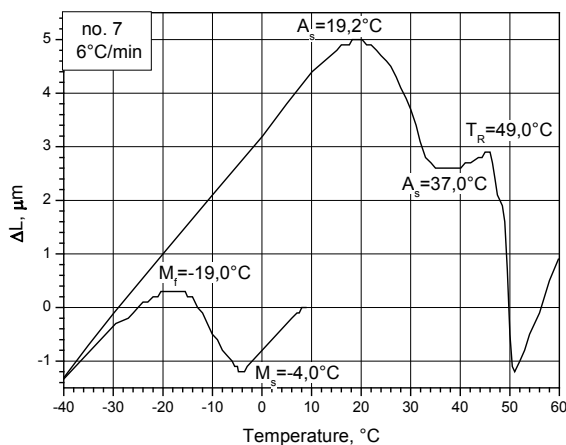


Fig. 5.7 a: Abhängigkeit der Längeänderung ($TiNi$, Probe 7) von der Temperatur während der $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -Hin- und $B19' \rightarrow R \rightarrow B2'$ -Rückumwandlungen

Fig. 5.7 b: Koeffizient der thermischen Ausdehnung vs. Temperatur ($TiNi$, Probe 7) im Übergangstemperaturbereich

Die Akkommodationsgrade der Gitterverformung bei diesen Umwandlungen nähern sich 100% ($k_a^{B2 \leftrightarrow B19'} \approx 99.7\%$, $k_a^{B2 \leftrightarrow R} \approx 99.0\%$), also einer vollkommenen Akkommodation. Dies kann an sehr kleinen Werten des Elastizitätsmoduls liegen, was zu entsprechend geringen kritischen Schubspannungen und geringer Energie von Stapelfehlern führt und die Zwillingsbildung erleichtert..

5.2 Skanierungsrate

Wie es bei kalorimetrischen Untersuchungen festgestellt worden war [15], beeinflusst die Skanierungsrate (die Geschwindigkeit der Temperaturänderung) die Umwandlungstemperatu-

ren sehr stark, so dass sowohl die Breite der inneren, latenten Hysterese ($A_s - M_s$) [23] als auch die Zweiphasentemperaturbereiche ($M_s - M_f$ und $A_f - A_s$) mit Erhöhung der Skanierungsrate immer größer werden. Dieses Problem hat grundsätzliche Bedeutung für die Memory-Aktoren, deren Reaktionszeit zu wünschen übrig lässt. Es werden überall massive Anstrengungen unternommen, diese Reaktionszeit durch die Miniaturisierung von FGL-Aktoren [29] und durch effektivere Abkühlungsmethoden [30] drastisch zu reduzieren.

In unserer Arbeit wird die Antwort auf die Frage gesucht: Ob die Geschwindigkeit der martensitischen Umwandlung in Formgedächtnislegierungen physikalisch begrenzt ist, sprich ob sich diese Umwandlungen grundsätzlich durch Miniaturisierung, effektivere Abkühlung und andere Tricks grenzenlos beschleunigen lässt? Es gibt auch genug von veröffentlichten experimentellen Daten, die mit unseren Ergebnissen übereinstimmen und die Geschwindigkeitsbegrenzung durch die Ausdehnung des Umwandlungsbereiches bei Erhöhung der Skanierungsrate sowohl bei thermo- als auch bei spannungsinduzierten Umwandlungen belegen.

Das Ziel dieser Arbeit war es ja, das kalorimetrische Ergebnis [15] durch Verwendung einer anderen Meßmethode zu überprüfen, welche mechanische Reaktion einer FGL-Probe auf ihre Temperaturänderung direkt messen lässt. In einem Kalorimeter wird nicht die Geschwindigkeit der Umwandlung direkt gemessen, sondern die latente Umwandlungswärme und deren Fluss, der zeitverzögert noch in der Probe sogar dann gemessen wird, wenn die Umwandlung selbst bereits zu Ende ist [20].

Dies widerspricht zwar dem Thermoelastizitätsmodell der martensitischen Umwandlung in FGL, nach welchem die thermoelastische martensitische Umwandlung nur bei Temperaturänderungen fortsetzt und bei jedem Temperaturstop ruht. Es war aber experimentell festgestellt worden [20], dass die Rückumwandlung – vor allem bei den Umwandlungen mit einer schmalen Hysterese ($B2 \leftrightarrow R$, $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen in $TiNi$ -Basis Polykristallen sowie die in $TiNi$ - und $Cu-Al-Zn$ -Einkristallen) – bereits zu Ende war, während der kalorimetrisch gemessene endotherme Wärmefluss noch der bis zu 30% hohen Restmartensitmenge entsprach.

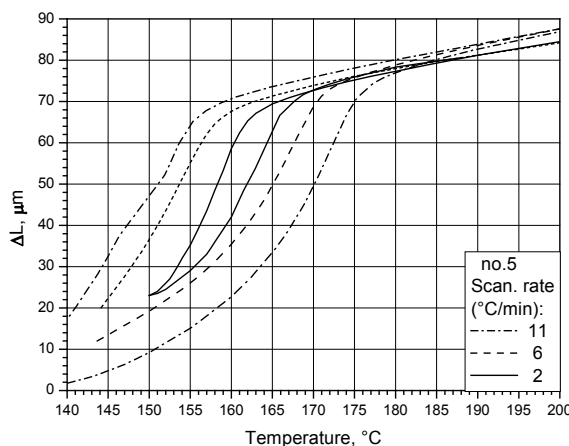


Fig. 5.8 a: Abhängigkeit der Längeänderung ($Mn-Cu$, Probe 5) von der Temperatur bei verschiedenen Skanierungsraten

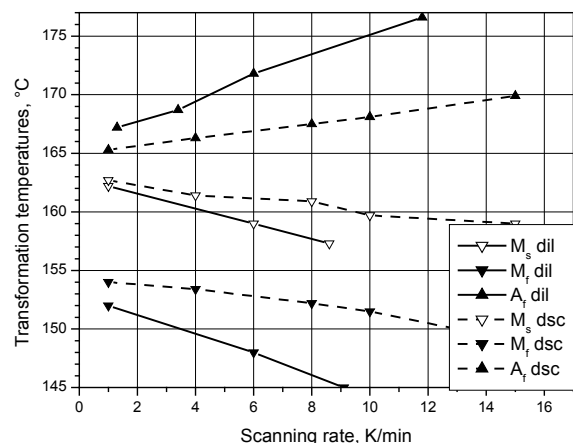


Fig. 5.8 b: Dilatometrisch (dil) und kalorimetrisch ermittelte Umwandlungstemperaturen Probe 5 vs. Skanierungsraten

Bei Dilatationsmessungen wird die Reaktion (Längeänderung) auf die Temperaturänderung aufgenommen, die direkt – ohne Zeitverzögerung – mit der Umwandlung zusammenhängt. Wie die dilatometrischen, in Fig. 5.8 a für Probe 5 als Beispiel dargestellten Kurven zeigen, ist das Ausdehnen des Umwandlungsbereiches noch größer als das kalorimetrisch gemessene (Fig. 5.8 b).

Die aus den den in Fig. 5.8 a ähnlichen Messkurven ermittelten Umwandlungsfinishtemperaturen der Hin- und Rückumwandlungen für die meisten hier untersuchten FGL sind in Fig. 5.9 a und b dargestellt. Die Finishtemperaturen sind so wichtig, weil sie den ganzen Umwandlungsbereich einschränken, in dem ein voller Umwandlungszyklus beim Abkühlen bis zu M_f -Temperatur (hin) und beim Aufheizen bis zu A_f -Temperatur (zurück) stattfindet.

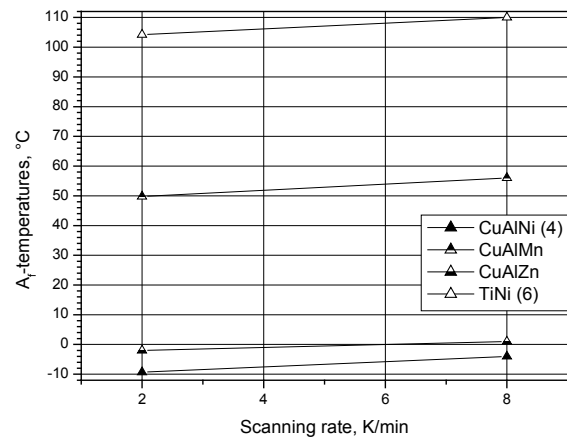
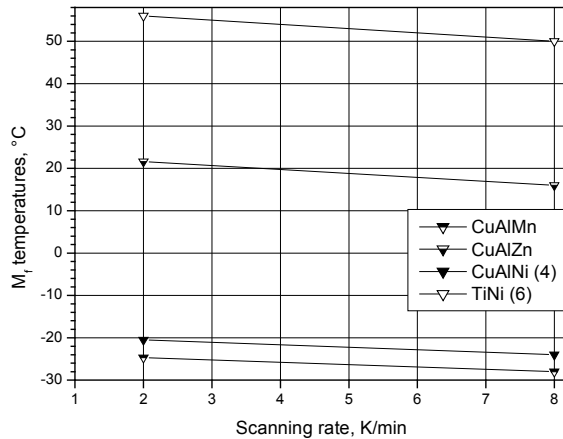


Fig. 5.9 a: Hinumwandlungsfinishtemperaturen vs. Skanierungsrate (Proben 1, 2, 4 und 6)

Fig. 5.9 b: Rückumwandlungsfinishtemperaturen vs. Skanierungsrate (Proben 1, 2, 4 und 6)

Die dafür benötigte Zeit t wird durch diesen Temperaturbereich ($A_f - M_f$) und die Skanierungsrate \dot{T} berechnet:

$$t = \frac{2(A_f - M_f)}{\dot{T}}, \quad (5.8)$$

und die Arbeitsfrequenz eines FGL-Aktoren f wird dadurch folgendermaßen definiert:

$$f \equiv t^{-1} = \frac{\dot{T}}{2(A_f - M_f)} \text{ (Hz)} \quad (5.9)$$

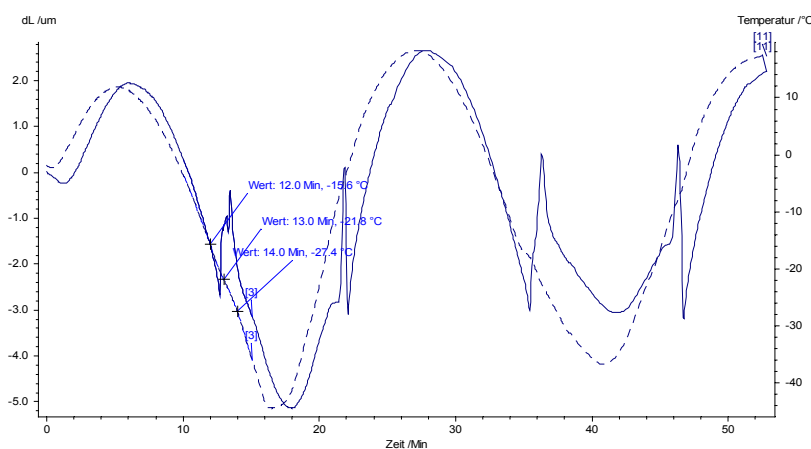


Fig. 5.10: Dilatometrische Messkurven $\Delta L(t)$ und $T(t)$ (Strichlinie) Probe 1 bei verschiedenen Skanierungsraten

Also, auch dilatometrisch ist die physikalische Einschränkung der Arbeitsfrequenz von FGL- Aktoren festzustellen, die – wie es in [15] vermutet wurde – mit dem Bremsen von Phasengrenzen durch die eigene latente Umwandlungswärme und ihre Abfuhr zusammenhängt. Je näher die Umwandlungsbedingungen zu adiabatischen (unendlich große Skanierungsrate) ist, desto unvollständiger wird die martensitische Umwandlung, bis sie

dann ganz blockiert wird und überhaupt nicht mehr stattfindet.

Es bleiben jedoch wiederum Bedenken wegen möglichen methodischen Artefakten. Aus den Dilatationsmesskurven (Fig. 5.10) ist es zu sehen, dass die Längeänderung (die Reaktion) immer zeitverzögert zum Wechsel des Vorzeichens der Skanierungsrate (vom Abkühlen zum Aufheizen) stattfindet, wobei diese Zeitverzögerung im Minutenbereich liegt.

In der Funktion $T(t)$ ist T Temperatur, die an der Oberfläche der dilatometrischen, im Vergleich zu kalorimetrischen viel massiveren Proben gemessen wird, während $\Delta L(t)$ die Längeänderung als die Volumenreaktion der ganzen massiven Probe auf die Temperaturänderung innerhalb dieses Volumens darstellt.

Diese Zeitverzögerung ist auf den Ausgleich der Temperaturen auf der Probenoberfläche und in der Mitte der massiven $2 \times 2,5 \times 10 \text{ mm}^3$ Probe durch die Wärmeleitung zurückzuführen. Derartige Zeitverzögerung lässt sich leider methodischbedingt im Kalorimeter für viel kleinere Proben (Scheiben $\varnothing 4 \text{ mm}$ und Stärke 1 mm) mit direktem Kontakt zum wärmezu- oder wärmeabführenden Boden der Messkammer nicht messen.

Jedenfalls besteht auch für FGL-Aktoren unter realen Arbeitsbedingungen dasselbe Problem, das man durch Aktorenminiaturisierung zu lösen versucht und zum Teil lösen kann.

6 Diskussion

6.1 Dilatometrie von Formgedächtnislegierungen

6.1.1 Thermische Ausdehnung des Austenits und des Martensits

Das Dilatationsverhalten des Austenits und des Martensits in FGL in Temperaturbereichen $T > A_f$ und $T < M_f$, also außerhalb der Zweiphasenbereiche, wird vor allem durch das Temperaturverhalten des Elastizitätsmoduls $\alpha = -\frac{k_1^{-1}}{G_0} \cdot \frac{dG}{dT}$ bestimmt, wie es in Kapitel 3 (Gl. 3.24)

beschrieben worden ist, und unterscheidet sich im Normalfall ($\frac{dG}{dT} = \text{const} < 0$) qualitativ von dem der anderen Metalllegierungen nicht.

Wenn die Elastizitätsmodule des Austenits und des Martensits einander gleich sind ($G_0^A = G_0^M$), sind die Ausdehnungskoeffizienten der beiden Phasen ebenfalls einander gleich ($\alpha^A = \alpha^M$), solange $\frac{dG^A}{dT} = \frac{dG^M}{dT}$ ist, was nicht bekannt ist.

Dies trifft zu, wie die dilatometrischen Ergebnisse es zeigen (Tab. 5.1), nur in Proben 2 und 6. Für Probe 4 gilt es $\alpha^A < \alpha^M$ und für Proben 1, 3, 5 und 7 – umgekehrt $\alpha^A > \alpha^M$. Der Martensit in Probe 3 ist in einem breiten Temperaturbereich $T < M_f$ invar ($\alpha^M = 0$), während der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des Austenits einen für diese FGL normalen Wert hat.

Dabei war ein anomales Verhalten (Erweichen) des Elastizitätsmoduls des Austenits im prämartensitischen Temperaturbereich $\Delta T = T_s - M_s$ in meisten FGL, wie *Cu-Zn-Al* und *TiNi* seit langem festgestellt worden. Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls erreicht dadurch ihr Maximum bei einer Temperatur T_s und bekommt danach einen positiven Temperaturkoeffizienten $\frac{dG^A}{dT} > 0$, sodass der Elastizitätsmodul sinkt bei der Temperatursenkung bis zur Starttemperatur M_s der martensitischen Hinumwandlung. Nach der Umwandlung steigt der

Elastizitätsmodul des Martensits in einem Temperaturbereich $T < M_f$ rapide zu seinen für diese tieferen Temperaturen normalen Werten mit wieder normalem negativem Temperaturkoeffizienten $\frac{dG^M}{dT} < 0$.

Aus der Gleichung (3.24) folgt es, dass der Ausdehnungskoeffizient bei so einem anomalen Verhalten des Elastizitätsmoduls sein Vorzeichen bei der Temperatur $T_s > M_s$ wechseln soll, so dass bei $T > T_s$: $\alpha^A > 0$; bei $T = T_s$: $\alpha^A = 0$ und bei $T_s > T > M_s$: $\alpha^A < 0$ ist. Wie die Ergebnisse in der Tabelle 5.1 zeigen, ist der negative Ausdehnungskoeffizient des Austenits in keiner der untersuchten FGL zu beobachten.

Was das Verhältnis zwischen α^A und α^M betrifft, scheint es nur in der Probe 4 wegen der rapiden Steigung des Elastizitätsmoduls im Bereich $T < M_f$ mit dem Erweichungskonzept zu stimmen. Der Fall $\alpha^A > \alpha^M$ ist allerdings für dieses Konzept eher ungewöhnlich.

Die festgestellte Ungleichheit der Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung des Martensits und des Austenits $\alpha^A \neq \alpha^M$ lässt ein grundlegendes Erkenntnis über verschiedene Abhängigkeiten der Entropie der beiden Phasen von der Außenspannung zu. Aus Gleichung (3.15) folgt es:

$$\alpha^A - \alpha^M = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{d(S^A - S^M)}{d\sigma} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{dS^{AM}}{d\sigma} \quad (6.1)$$

Dies bedeutet, dass die Claypeyron-Clausius'sche Gleichung (3.4) im Falle $\alpha^A \neq \alpha^M$, also $S^{AM} = f(\sigma)$, für die FGL in ihrer diesen Form nicht korrekt ist.

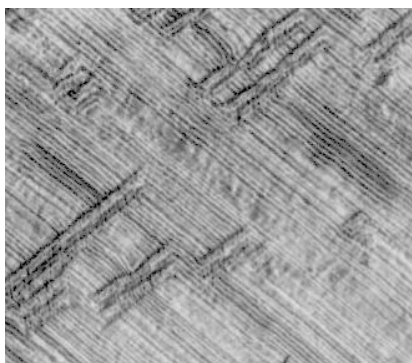


Fig. 6.1 a: Dynamische Schubstrukturen in B2-Austenit im prä-martensitischen Temperaturbereich $T_s > T > M_s$ (Probe 1, x200.000)

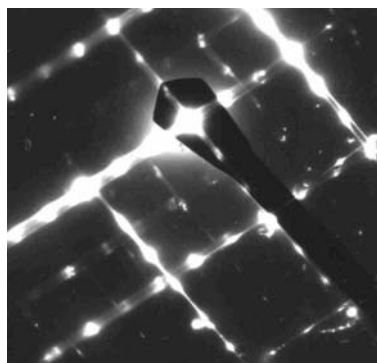


Fig. 6.1 b: Elektronogramm vom selben Bereich der Folie $(110)_{B2}$ mit diffusen Extrareflexen $1/3\langle 110 \rangle$ im B2-Austenit

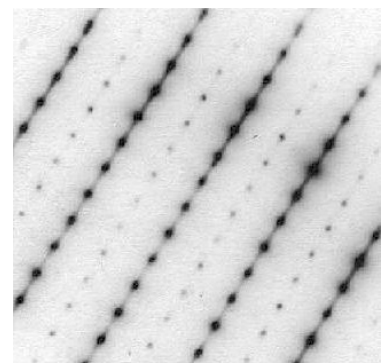


Fig. 6.1 c: Elektronogramm vom 9R-Martensit $T < M_s$ Probe 1 (Fig. 6.3 a), Folienfläche $(110)_{9R}$

Das Ergebnis, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient des Austenits im Temperaturbereich $T_s > T > M_s$ – falls solcher überhaupt existiert – keine negativen Werte aufweist, kann nur dadurch erklärt werden, dass sich dynamisch-periodische Schubstrukturen als Vorboten der kommenden Schubumwandlung im selben Temperaturbereich bereits bilden, welche einen größeren positiven Beitrag zu dem Ausdehnungskoeffizienten als der vom Erweichen des Elastizitätsmoduls leisten, wie es auch in Zweiphasentemperaturbereich der Fall ist. Derartige dynamische Strukturen wurden auch in Cu-Basis FGL auf elektronmikroskopischen Bildern und Diffraktogrammen (Fig. 6.1 a und b) beobachtet

6.1.2 Thermische Ausdehnung im Zweiphasentemperaturbereich

Da die Entropie des Martensits kleiner als die des Austenits ist, ist die Entropieänderung im Zweiphasentemperaturbereich negativ $\Delta S^{AM} = S^A - S^M < 0$. Wird die martensitische Um-

wandlung durch die Außenspannung hervorgerufen (spannungsinduzierte Umwandlung), bedeutet dies also der Gleichung (3.15) folgend:

$$\frac{dS^{AM}}{d\sigma} < 0 \text{ und } \alpha^{AM} < 0. \quad (6.2)$$

Die negativen Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten gelten auch im Zweiphasenbereich der thermoinduzierten martensitischen Umwandlung, denn der thermische Ausdehnungskoeffizient charakterisiert den Materialzustand und nicht die Art und Weise, auf die das Material diesen Zustand annimmt. Dies bedeutet, dass die Länge der Probe aus einer Formgedächtnislegierung während der martensitischen Hinumwandlung allein aus Entropiegründen zunimmt und während der Rückumwandlung abnimmt, auch wenn keine umwandlungsspezifischen Volumenänderungen bzw. Längeänderungen vorhanden sind.

Da sich der Elastizitätsmodul G^{AM} des Zweiphasenzustands (2.1) bei $G^A = G^M$ wie der einer der reinen Phasen verhält, ist einen positiven Beitrag aus dem Zusammenhang (3.24) zu dem Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung im Zweiphasentemperaturbereich zu erwarten, weil der thermische Koeffizient sowohl des Austenits $\frac{dG^A}{dT}$ als auch des Martensits $\frac{dG^M}{dT}$ nach dem Erreichen der Starttemperatur M_s beim Abkühlen negativ wird. Die Steigung des Elastizitätsmoduls unter der Temperatur M_s ist größer als normal, wenn ein Erweichen des Elastizitätsmoduls $\frac{dG^A}{dT} > 0$ vor der Temperatur M_s stattfand. Also, das Erweichen des Elastizitätsmoduls im prämartensitischen Temperaturbereich soll eine positive Längeänderung der Probe beim Abkühlen im Zweiphasentemperaturbereich zu Folge haben.

Da die experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit beide von diesen Fällen – auch in Proben mit martensitischen Umwandlungen gleicher Art, mit der gleichen Umwandlungsentropie und mit dem gleichen Verhalten des Elastizitätsmoduls – zeigen, sollen andere Faktoren die Größe und das Vorzeichen des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung im Zweiphasentemperaturbereich dominierend bestimmen.

6.1.3 Beiträge der Gitterverformung nach ihrer Akkommodation

Im Zweiphasentemperaturbereichen $M_s > T > M_f$ und $A_s < T < A_f$ kann das Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten bei der durch die Gitterverformung des Martensits bedingten Längeänderung der Probe in bestimmten Richtungen drastisch verändert werden. Die durch Bildung von inneren Zwillingen nicht kompensierte, resultierende spontane Verformung ε_M des Martensits (Fig. 6.2 und 6.3 a) kann folgendermaßen bestimmt werden:

$$\varepsilon_M = tg \mathcal{G} = \gamma(1 - \nu_{tw}) \quad (6.3)$$

wobei $\gamma = tg \beta$ primäre martensitische Schubverformung oder Gitterverformung und

$$\nu_{tw} := \frac{n^-}{n^+} \quad (6.4)$$

der Verzwilligungsgrad einer Martensitvariante oder der durch den ersten Akkommodationsmechanismus erreichte Akkommodationsgrad sind.

Die Anzahl von sekundären invarianten Verschiebungen von Atomebenen in der aus N Schubatomebenen bestehenden Martensitvariante $n^- = N - n^+$, die zur Bildung von internen Zwillingen im Martensit führen, ist a priori von der auf diese Zwillingpolydomäne in der Schubebene wirkenden mechanischen Schubspannung τ abhängig:

$$\tau = \sigma \cdot \cos \phi \cdot \cos \varphi = \sigma \cdot \mu, \quad (6.5)$$

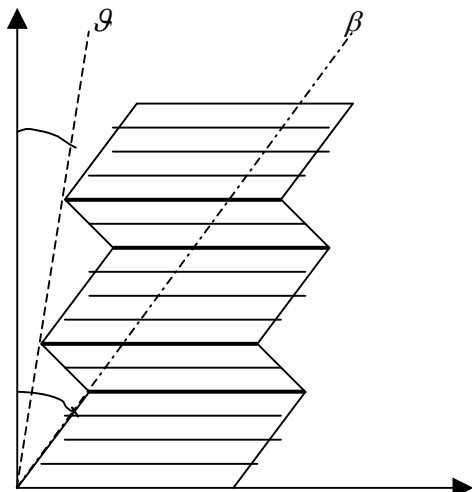


Fig. 6.2: Zwillingsbildung in einer aus N Atomflächen bestehenden Martensitvariante (fette Linien – innere Zwillingsgrenzen)

wobei σ die der Probenachse entlang wirkende mechanische Außenspannung oder auch die auf eine Martensitvariante aus ihrer Umgebung wirkende Innenspannung, ϕ und φ die Winkel zwischen der Längsachse der einkristallinen Probe und der Normale zu der Schubebene und zwischen der Längsachse und der Schubrichtung und μ der sogenannte Orientierungsfaktor sind (bei $\phi = \varphi = \frac{\pi}{4}$, $\tau = \frac{1}{2}\sigma = \tau_{\max}$).

Die resultierende Schubverformung ε_M (6.3) verursacht eine relative in einem Dilatometer messbare Längeänderung $\frac{\Delta L}{L_0} \equiv \varepsilon_d$ der nur aus dieser einzelnen Martensitvariante bestehenden Probe. Diese wird ebenfalls durch den Orientierungsfaktor μ beeinflusst:

$$\varepsilon_d = \mu \cdot \varepsilon_M \quad (6.6)$$

Im Zweiphasenbereich mit einer Massenfraktion (Phasenfraktion) des Martensits:

$$z = \frac{m_M}{m_A + m_M} = \frac{m_M}{m}, \quad (6.7)$$

(m_M , m_A , m – entsprechende Massen des Martensits, des Austenits und der ganzen Probe) hängt die gesamte in einem Dilatometer gemessene und unmittelbar durch die martensitische Umwandlung verursachte Längeänderung der Probe $\pm \Delta L$ von der Phasenfraktion des Martensits als des Verformungsträgers ab:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \mu \cdot \gamma(1 - v_{tw}) \cdot z \quad (6.8)$$

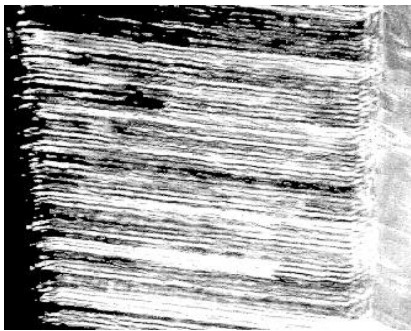


Fig. 6.3 a: Eine Martensitvariante mit internen Zwillingen (x50.000)



Fig. 6.3 b: Eine aus zwei Martensitvarianten zusammengewachsene keilförmige Martensitplatte (x50.000)

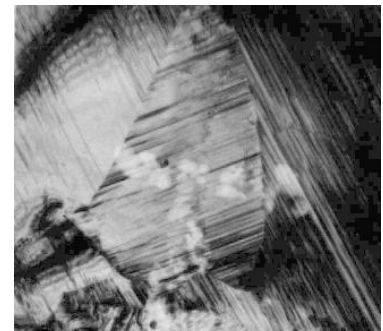


Fig. 6.3 c: Ein aus mehreren Martensitvarianten zusammengewachsenes Komplex (x50.000)

Der Beitrag $\alpha_\varepsilon^{AM/MA}$ der martensitischen Verformung zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der Probenlängsachse im Temperaturbereich der martensitischen Umwandlung (Zweiphasentemperaturbereich – Oberindex AM bzw. MA) ist dann:

$$\alpha_\varepsilon^{AM/MA} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{d(\Delta L)}{dT} = \mu \cdot \gamma(1 - v_{tw}) \cdot \frac{dz}{dT} - \mu \cdot \gamma \cdot z \cdot \frac{dv_{tw}}{dT}, \quad (6.9)$$

wobei $\frac{dz}{dT} < 0$ die Steigung der kalorimetrisch ermittelten Hystereseschleife $z(T)$ ist, die immer negativ ist, während der Orientierungsfaktor μ sowohl negativ als auch positiv sein kann. Es ist anzunehmen, dass der Verzwilligungsgrad in einzelnen Martensitvarianten durch ihr elastisches Zusammenwirken während der Steigung der Phasenfraktion des Martensits z (der zweite Akkommodationsmechanismus) mit der Temperatur nur sinken kann ($\frac{dv_{tw}}{dT} < 0$, sonst ist der zweite Term in (6.9) gleich Null).

Wenn $\frac{dv_{tw}}{dT} = 0$ ist, wird das Vorzeichen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (negativ oder positiv) durch den ersten Term in (6.9) bestimmt. Hier sind $\frac{dz}{dT} < 0$, $(1 - v_{tw}) > 0$ immer und:

1. $\alpha_{\varepsilon}^{AM/MA} > 0$ (proben 1, 2, 5, 6), wenn $\mu < 0$ ist, also nur dann, wenn $270^\circ > \phi > 90^\circ$ und $90^\circ > \varphi > 0^\circ$; $0^\circ > \varphi > 270^\circ$ ($\cos \phi < 0$ und $\cos \varphi > 0$) sind und somit $\mu < 0$ ist;
2. $\alpha_{\varepsilon}^{AM/MA} < 0$ (Proben 1, 3, 4, 7), wenn $\cos \phi > 0$ und $\cos \varphi > 0$ oder $\cos \phi < 0$ und $\cos \varphi < 0$ sind und somit $\mu > 0$ ist..

Diese beiden Fälle treten mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein, wenn keine orientierend wirkenden Innen- oder Außenspannungen in der Probe vorhanden sind.

Es ist dabei offensichtlich, dass die oben diskutierten und rein physikalischen Entropie- und Elastizitätseffekte ihrer Größe nach im Hintergrund der umwandlungs- und akkommodationsbedingten Änderungen des in dem Sinne additiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Zweiphasentemperaturbereich bleiben und nur dann in Erscheinung treten, wenn die Akkommodation nah zu vollkommen ist.

Aus der Gleichung (6.9) folgt es, dass $\alpha_{\varepsilon}^{AM/MA} = 0$ ist, wenn $v_{tw} = 1$ oder $\mu = 0$ ($\varphi = \frac{\pi}{2}$ – alle Martensitvarianten sind senkrecht zu der Längstachse der Probe orientiert) und $\frac{dv_{tw}}{dT} = 0$ sind. Das letztere bedeutet, dass die Anzahl von positiven und negativen Zwillingsvarianten und ihre Stärke gleich sind, die martensitische Gitterverformung dadurch innerhalb von einzelnen Martensitvarianten vollkommen akkommodiert ist, und dieser Zustand durch Zusammenwirken von verschiedenen Martensitvarianten nicht geändert wird.

Die Zwillingsbildung innerhalb einer Martensitvariante ist der primäre Akkommodationsmechanismus bei martensitischen Umwandlungen, der dem Abbau von elastischen Spannungen τ an den Phasengrenzen dient, wenn sie die für die Zwillingsbildung μ kritische Spannung τ_{tw} erreichen, die unter der kritischen Spannung τ_y des plastischen Fließens liegt,:

$$\tau = \tau_{tw} < \tau_y. \quad (6.10)$$

Dieser Akkommodationsmechanismus gewährleistet die Kohärenz von Phasengrenzen in FGL und dadurch ihre Mobilität – eine der wichtigsten Eigenschaften, die dem Formgedächtniseffekt in all seinen Erscheinungen zugrunde liegt.

Also, der Beitrag (6.9) ist bei Dilatationsmessungen nicht zu vernachlässigen, wenn er auch im elastischen Verformungsbereich ($\varepsilon_y < 1,5\%$) liegt, denn er ergibt sogar bei $\varepsilon_M = 0,5\%$ oder $\frac{\Delta L}{L} = 0,005$ im Zweiphasentemperaturbereich der martensitischen Umwandlung (ca. 10°C) einen Ausdehnungskoeffizient von $500 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, während der für Metalle in ihrem Einphasenzustand normale Ausdehnungskoeffizient nur $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (für Cu) beträgt.

Der zweite Akkommodationsmechanismus kommt durchs das Zusammenwirken und Zusammenwachsen von verschiedenen orientierten Martensitvarianten (Fig. 6.3 b und c) zustande. Durch dieses Zusammenwachsen wird jede einzelne Martensitvariante von den an den Phasengrenzen entstehenden Innenspannungen entlastet, indem sich die Austenit-Martensit-Phasengrenzen in die internen Martensit-Martensit-Grenzen verwandeln, und eine Minderung der Zwillingdichte ν_{tw} innerhalb einzelnen Martensitvarianten dadurch stattfinden kann.

In der Tabelle 6.1 sind alle Verformungsbeiträge von Verschiebungen in allen möglichen Schubsystemen, welche die 12 verschieden orientierten Martensitvarianten bilden, in Richtung $\langle 110 \rangle$ -Achse (Projektionen auf diese Achse) aufgelistet.

Aus der Tabelle 6.1 ist nachvollziehbar, wie negative oder positive Verformung einer Einkristallprobe in Richtung $\langle 110 \rangle$ zustande kommt und wie eine volle oder partielle Akkommodation der martensitischen Verformung ε_M innerhalb des ganzen Probenvolumens durch das Zusammenwirken und Zusammenwachsen von verschieden orientierten Martensitvarianten stattfindet. Fig. 6.3 b zeigt z. B. eine der aus zwei mit senkrecht zueinander liegenden Schubsystemen $(101)\langle 101 \rangle$ und $(\bar{1}01)\langle \bar{1}01 \rangle$ zusammengewachsenen Martensitvarianten, deren Schubverformungen $+0.5\varepsilon_M$ und $-0.5\varepsilon_M$ einander an der gemeinsamen Martensit-Martensit-Grenze (als Habitus der resultierenden Martensitplatte bezeichnet) kompensieren.

Tabelle 6.1 Verformungsbeiträge von Verschiebungen in allen möglichen Schubsystemen in Richtung $\langle 110 \rangle$ -Achse

Schubebene	(110)	(110)	($\bar{1}\bar{1}0$)	($\bar{1}\bar{1}0$)	(101)	(101)
Schubrichtung	$\langle 110 \rangle$	$\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$	$\langle \bar{1}10 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 101 \rangle$	$\langle \bar{1}0\bar{1} \rangle$
Verformung in $\langle 110 \rangle$	$+\varepsilon_M$	$-\varepsilon_M$	0	0	$+0.5\varepsilon_M$	$-0.5\varepsilon_M$

Tabelle 6.1 Fortsetzung

Schubebene	($\bar{1}01$)	($\bar{1}01$)	(011)	(011)	($0\bar{1}1$)	($0\bar{1}1$)
Schubrichtung	$\langle \bar{1}01 \rangle$	$\langle 10\bar{1} \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	$\langle 01\bar{1} \rangle$
Verformung in $\langle 110 \rangle$	$+0.5\varepsilon_M$	$-0.5\varepsilon_M$	$+0.5\varepsilon_M$	$-0.5\varepsilon_M$	$+0.5\varepsilon_M$	$-0.5\varepsilon_M$

Alle oben diskutierten Umwandlungsspezialitäten, einschließlich der Wärmeeffekte und Akkommodationsprozesse, bestimmen die Umwandlungskinetik, die nicht unbedingt atherm und in dem Sinne thermoelastisch sein muss, und die Geschwindigkeit der martensitischen Umwandlungen in FGL, die viel kleiner als die Schallgeschwindigkeit der klassischen martensitischen $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung in Stählen bei ihrer Abschreckung ist.

6.2 Physikalische Begrenzung der Umwandlungsgeschwindigkeit

6.2.1 Umwandlungsfrequenz und stationäre Umwandlung

Die aus kalorimetrisch gemessenen realen Umwandlungsbereichen $M_f \div A_f$ [15] berechnete Umwandlungsgeschwindigkeit bzw. die Umwandlungsfrequenz (die Anzahl von kompletten Umwandlungszyklen pro Sekunde in Hz) hängt logarithmisch (Fig. 5.4 a) von der Skanierungsrate ab und erreicht so etwas wie Sättigung im Bereich von ca. 0,006 Hz ($B2 \leftrightarrow B19'$) bis zu ca. 0,012 Hz ($B2 \leftrightarrow B19$), also weit unter der 1Hz-Grenze. In massiven dilatometrischen Proben ist diese Frequenzbegrenzung noch stärker (Fig. 6.4 b).

Tabelle 6.1 Die zu Null-Skanierungsrate extrapolierten Hystereseschleifecharakteristiken Probe 5

$M_s^c(0)$	$M_s^d(0)$	$M_f^c(0)$	$M_f^d(0)$	$A_f^c(0)$	$A_f^d(0)$	ΔT_h^c	ΔT_h^d	ΔT_M^c	ΔT_M^d	ΔT_t^c	ΔT_t^d
163,0	163,0	154,0	153,0	165,0	165,5	2,5	3,0	9,0	10,0	22,0	25,0

Lineare Extrapolation der Umwandlungstemperaturen (Fig. 5.8 b) Probe 5 zu $\dot{T} = 0$ (stationäre Umwandlungsbedingungen) ergibt (Tabelle 6.2) die tatsächlichen Werte der Hysteresebreite

($\Delta T_h^{c,d} = A_f^{c,d}(0) - M_s^{c,d}(0)$), des Zweiphasentemperaturbereiches ($\Delta T_M^{c,d} = M_s^{c,d}(0) - M_f^{c,d}(0)$) und des Temperaturbereiches eines kompletten Umwandlungszyklus ($\Delta T_t^{c,d} = 2 \cdot [A_f^{c,d}(0) - M_f^{c,d}(0)]$) ohne den bei steigenden Skanierungsraten (dynamische Bedingungen) adiabatischen Beitrag. Die extrapolierten Temperaturwerte unterscheiden sich in Dilatations- (Hochindex d) und Kalorimessungen (Hochindex c) kaum.

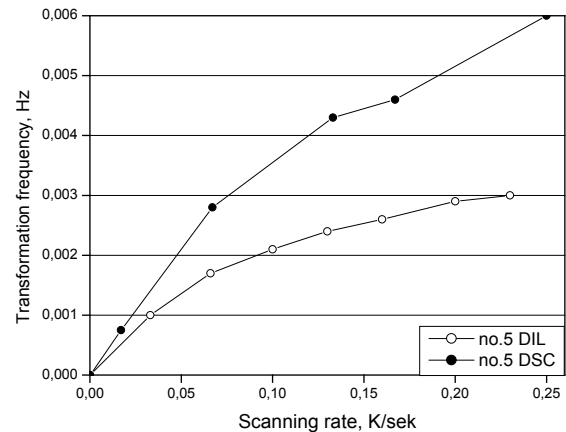
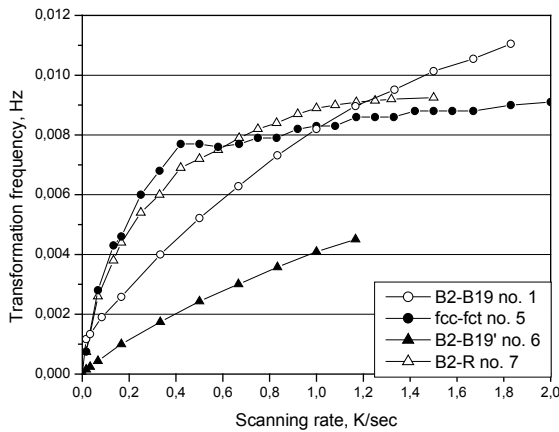


Fig. 6.4 a: Abhängigkeit der Umwandlungsfrequenz von der Skanierungsrate

Fig. 6.4 b: Abhängigkeit der Umwandlungsfrequenz von der Skanierungsrate im Dilatometer (DIL) und Kalorimeter (DSC) der Probe 5

Stationäre Umwandlungsbedingungen bedeuten die Abwesenheit von Relaxationsprozessen während der Umwandlung einschließlich des Temperatureausgleichs an der Phasengrenze als der Wärmequelle mit der Umgebung oder die Unabhängigkeit aller Umwandlungsparameter von der Zeit (alle Zeitableitungen sind gleich Null), sodass die Kinetik der Umwandlung nur durch die eigene Geschwindigkeit von Phasengrenzen bestimmt wird.

6.2.2 Umwandlung mit einer einzelnen Phasengrenze

Die eigene Umwandlungsgeschwindigkeit bei stationären Bedingungen wurde bei der Umwandlung der Probe 1 unter konstanter Last (isostresse Bedingung) direkt gemessen. Bei der sehr langsamen thermostatischen Abkühlung beginnt die Umwandlung bei der Starttemperatur $M_s = 12,1^\circ\text{C}$ durch die Keimbildung eines Martensitbandes (Fig. 6.5 a) am Rande der Probe. Die einzige Phasengrenze dieses Bandes bewegt sich dann bei konstant gehaltenen Umgebungstemperatur $T = M_s = 12,1^\circ\text{C}$ (isotherme Umwandlung), sodass die ganze Probe dadurch im Laufe der Zeit in den Martensit umgewandelt wird. Dies führt zu Probenlängeänderung unter der konstanten Last (Fig. 6.5 b), welche in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit aufgenommen wurde.

Die Geschwindigkeit der Phasengrenze (die Zunahmegeschwindigkeit der Bandbreite $\dot{\Lambda}$) wurde aus der experimentell gemessenen Längeänderungsgeschwindigkeit $\frac{d(\Delta L)}{dt}$ berechnet:

$$\dot{\Lambda} = \frac{d(\Delta L)}{\varepsilon_M dt} \approx 1,2 \times 10^{-4} \frac{m}{s}, \quad (6.11)$$

wobei $\varepsilon_M \approx 0,082$ die martensitische, durch die lichtmikroskopisch gemessene Zunahme der Bandbreite (Λ) und durch die parallel aufgenommene Längeänderung (ΔL) experimentell bestimmte Verformung innerhalb des Martensitbandes ist:

$$\varepsilon_M = \frac{\Delta L}{\Lambda} \approx 0,082 \quad (6.12)$$

Diese Verformung bleibt während der Fortbewegung der Phasengrenze konstant. Das in der Mitte der Probe an ihrer Oberfläche platzierte Thermoelement zeigt beim Passieren der Phasengrenze durch diese Stelle eine Temperaturerhöhung von $0,5^\circ\text{C}$ (Fig. 6.5 b) wegen der Ausgabe der latenten Umwandlungswärme (Tabelle 4.2) an der sich bewegenden Phasengrenze (exotherme Hinumwandlung).

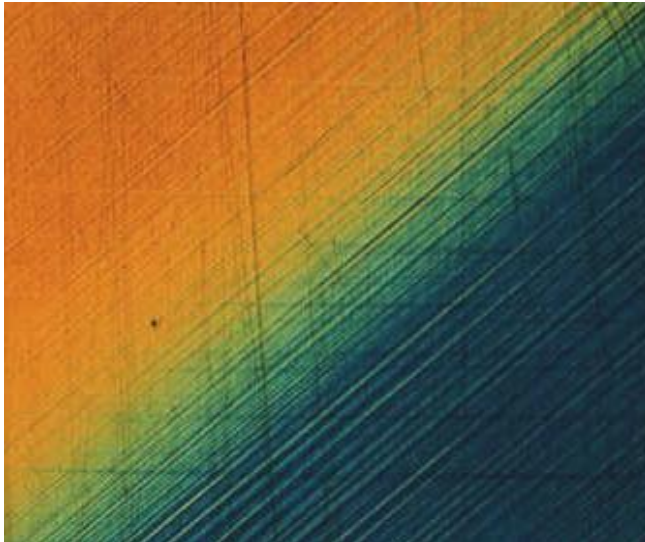


Fig. 6.5 a: Eine einzelne Phasengrenze in Probe 1 zwischen dem wachsenden Martensitband (gelb) und der Austenitmatrix (blau). Lichtmikroskopie, $\times 100$

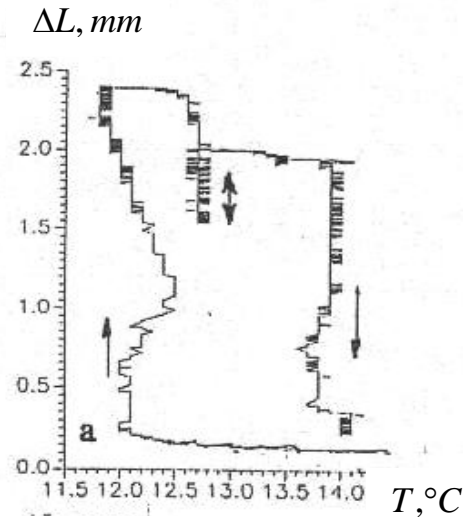


Fig. 6.5 b: Länge- und Temperaturänderung Probe 1 bei der isostress-isothermen stationären martensitischen Hin- und Rückumwandlung durch Bewegung einer einzelnen Phasengrenze

Beim ebenso sehr langsamen Erwärmen erreicht diese einzige Phasengrenze ihr indifferentes Gleichgewicht bei der Temperatur $T_0 = 12,7^\circ\text{C}$, in welchem sie langsam hin und her wandert (Fig. 6.5 b). Die isostresse Rückumwandlung beginnt beim weiteren langsamen Erwärmen bis zur Temperatur $A_s = 13,9^\circ\text{C}$ und verläuft nach dem Umwandlungsbeginn isotherm als das Schrumpfen des Martensitbandes durch die Rückbewegung derselben einzelnen Phasengrenze.

Bei der Rückumwandlung ist die Geschwindigkeit der Phasengrenze etwas kleiner als $1,2 \times 10^{-4} \frac{m}{s}$ (6.11). Diese Geschwindigkeiten wurden direkt aus den experimentell aufgenommenen Kurven $\Delta L(t)$ an ihren linearen Abschnitten als deren Steigung berechnet. Zwischen diesen linearen Abschnitten wird die Phasengrenze immer wieder durch Defekte abgebremst oder gar für einige Zeit gestoppt, sodass die Durchschnittsgeschwindigkeit der Grenze in der Tat noch kleiner ist. Die volle für die Hin- und Rückwanderung der Phasengrenze durch die Probe mit der Länge von 25 mm benötigte und direkt gemessene Zeit beträgt fast 1000 Sekunden , sodass die Frequenz eines Aktors von dieser Länge (unabhängig von seinem Querschnitt) einen Wert von nur noch etwa $0,001 \text{ Hz}$ betrüge. Anbetracht der in Fig. 6.4 a dargestellten Ergebnisse bedeutet dies, dass die martensitische Umwandlung in FGL durch steigende Skanierungsrate zwar bis auf das Zehnfache beschleunigt werden kann, aber dann eine Sättigung unter einer für jede Umwandlung bestimmten Frequenzgrenze stattfindet.

Die sogar in diesem Idealfall ohne das elastische Zusammenwirken zwischen mehreren Phasengrenzen und Kristallinengrenzen so kleine Eigengeschwindigkeit der „thermoelastischen“ (in diesem Falle eher nicht) Martensitumwandlung verursacht die Trägheit der Phasenumwandlungen in FGL sowie die Aktionsfrequenzbegrenzung von FGL-Aktoren dadurch auch

und ist aufs Blockieren der Phasengrenze durch die latente Umwandlungswärme sowie, zum Teil, durch verschiedene Defekte zurückzuführen.

6.2.3 Wärmetransfer in einem kompletten Umwandlungszyklus

Um ein kompletter Umwandlungszyklus durchzuführen, muss der FGL-Aktuator über das Temperaturintervall $A_f \div M_f$ (mit der Berücksichtigung seiner Erweiterung durch nicht stationäre Bedingungen bei der konkreten Skanierungsrate) einmal abgekühlt und einmal erwärmt werden.

Die Wärmebilanz in einem kompletten Umwandlungszyklus beim Erwärmen eines FGL-Aktoren mit der Masse m , mit der gesamten Wärmeabstrahlfläche A , mit dem elektrischen Widerstand R durch elektrischen Strom von Stärke I und bei seinem folgenden konventionellen Abkühlen in der Luft mit der Temperatur T_a beinhaltet folgende Terme:

$$\lambda A(T - T_a) = mc_p(A_f - T) + mT_0\Delta s^{AM} z \quad \text{fürs Abkühlen und} \quad (6.13 \text{ a})$$

$$I^2 R t = mc_p(M_f - T) - mT_0\Delta s^{MA}(1 - z) \quad \text{fürs adiabatische Aufheizen,} \quad (6.13 \text{ b})$$

wobei λ der Konvektionskoeffizient, T die laufende Temperatur des FGL-Aktoren, c_p die spezifische Wärmekapazität der FGL sind. Es darf nicht vergessen werden, dass die zweiten Terme (die latente Umwandlungswärme $Q^{AM,MA} = m \cdot q^{AM,MA} = m \cdot T_0 \cdot \Delta s^{AM,MA}$) normalerweise dieselbe Größenordnung wie die der ersten Terme (Joule'sche Wärme) haben.

Die Wärmetransfergleichungen für die Hin- und Rückumwandlungen erhält man durch das Zeitdifferenzieren der Gleichungen (6.13) bei der Berücksichtigung der experimentell nachgewiesenen Tatsache, dass die Finistemperaturen von der Skanierungsrate abhängig sind und somit als Zeitvariablen betrachtet werden müssen:

$$\lambda A \dot{T} = mc_p(\dot{A}_f - \dot{T}) + mT_0\Delta s^{AM} \cdot \dot{z}^{AM} \quad (6.14 \text{ a})$$

$$I^2 R = mc_p(\dot{M}_f - \dot{T}) + mT_0\Delta s^{MA} \cdot \dot{z}^{MA} \quad (6.14 \text{ b})$$

Aus (6.14) folgt es erstens, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit \dot{z} umso kleiner wird, je größer die spezifische latente Umwandlungswärme ist:

$$\dot{z}^{AM} = \frac{\dot{T}(\lambda A + mc_p) - mc_p \dot{A}_f}{q^{AM}} \quad \text{und} \quad (6.15 \text{ a})$$

$$\dot{z}^{MA} = \frac{I^2 R + mc_p(\dot{T} - \dot{M}_f)}{q^{MA}}. \quad (6.15 \text{ b})$$

Zweitens, die Bedingungen (6.15) zeigen, dass es keine Frequenzerhöhung durch die unbegrenzte Erhöhung der Stromstärke I oder Abkühlrate \dot{T} möglich ist, da die Erweiterungsrate des Umwandlungstemperaturbereiches immer mitsteigt und entgegen wirkt so, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit \dot{z} sehr begrenzt bleibt und sich nicht ohne Weiteres beschleunigen lässt.

7 Schlussfolgerung

Die in dieser Arbeit präsentierten theoretischen und experimentellen Ergebnisse weisen also deutlich nach, dass Dilatometrie als Methode für die Untersuchung von martensitischen Umwandlungen in FGL trotz kaum vorhandener Volumenänderung sehr wohl geeignet ist, und zwar nicht nur, um die Umwandlungstemperaturen und die thermische Hysterese zu ermitteln, sondern auch um einige die Umwandlung begleitenden physikalischen Prozesse zu erforschen.

Dilatationsmessungen lassen zwei parallel laufende und kristallgraphisch verschiedene martensitische Umwandlungen unterscheiden, die sich thermodynamisch nicht unterscheiden und somit kalorimetrisch nicht zu unterscheiden sind.

Mit Hilfe von Dilatometrie können Akkommodationsprozesse untersucht werden, und der Akkommodationsgrad kann aus Dilatationsergebnissen, wie es hier eingeführt worden ist, berechnet werden.

Dilatometrisch ermittelte Hystereseschleifen liefern alle üblichen Daten über die Umwandlungstemperaturen und die Breite der thermischen Hysterese. Die aus den Hystereseschleifen berechneten Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung in Zweiphasentemperaturbereichen $\alpha = \pm \alpha^{AM/MA}$ sind quantitative Charakteristiken der Umwandlungskinetik und ihr Verhältnis beschreibt qualitativ die Symmetrie der Hystereseschleife.

Die rein dilatometrischen Effekte, wie das invari Verhalten der Proben meistens im martensitischen Zustand, sind sowieso nur mit dieser Methode festzustellen und sind in einigen untersuchten FGL festgestellt worden.

Die Ausdehnung von dilatometrisch ermittelten Hystereseschleifen bzw. der Umwandlungsbereichen bei steigenden Skanierungsraten ist wegen größeren Massen von dilatometrischen Proben noch größer als die von kalorimetrisch ermittelten.

Die physikalische Begrenzung der Aktionsfrequenz von FGL-Aktoren ist auf kleine Eigengeschwindigkeit von Phasengrenzen während der Umwandlung wegen ihres Blockierens durch latente Umwandlungswärme und teilweise durch diverse Strukturdefekte zurückzuführen.

Literaturverzeichnis

1. I. W. Hunter and S. Lafontane. A comparison of muscle with artificial actuators. – IEEE 1992,178-185
2. C. Schmidt, K. Neuking und G. Eggeler. Funktional fatigue of shape memory polymers. – Advanced Eng. Materials 10(2008)922-927.
3. R. G. S. Barsoum. Active materials and adaptive structures. – Smart Mater. Struct., 6(1997)117
4. V. Pasler et al.. 3D-XY critical fluctuations of the thermal expansivity in detwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ single crystals near optimal doping. – Phys. Rev. Lett. 81(1998)1094
5. P. Nagel. Thermodynamik und Kinetik der Sauerstoffordnung in $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. – Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2001
6. V. Prieb, V., Structure and properties of *NiTi* alloys after treatment by the powerful electronic impulses with nanosecond length. In the Proc. of the "ESOMAT'91", France. – J. de Phys. IV 11(1991)317
7. V. Prieb. Formation of non-equilibrium structures in metal alloys under high intensity electron beams and metrology of these beams with a help of memory alloy targets. – Proc. of the 2nd Int. Conf. „Radiation-thermal defects and Processes in inorganic materials“, Tomsk, 2000, p.10 (<http://materialforschungsservice-dr-prieb.de/Bestrahlung.pdf>)
8. Y. Matsuzaki. Smart structures research in Japan. – Smart Mater. Struct. 6(1997)R1
9. J. Van-Humbeck and Y. Liu. Shape memory alloys as damping materials. – Mat. Sci. Forum (SMM'99) 327(2000)331
10. J.J. Wang et al. Microstructure and thermal expansion properties of invar-type Cu-Zn-Al shape memory alloys. – J. of Electronic Mater. 10(2004)3776
11. M. Boabdallah and G. Gitzeron. Caracterisation des changements de phase developpes dans un alliage AMF du type Cu-Al-Ni, par dilatometrie de trempe et microcalorimetrie differentielle. – The Europ. Phys. J. – Appl. Phys. 1(1998)163

12. J. Uchil, K.K. Mahesh and K.G. Kumara. Dilatometric study of martensitic transformation in NiTiCu and NiTi shape memory alloys. – J. of Mater. Sci. 36(2001)5823
13. I. Szurman, M. Kurska, Z. Jedlicka. Transformation temperatures of Ni-Ti based alloys measured by resistometric and thermo-dilatometric methods. – Acta Met. Slovaca 12[2006]411
14. "ACTUATOR'98" – Proc. of 6th Int. Conf. on New Actuators, Bremen 1998
15. V. Prieb, and V. Wolff. The limiting of the response time of shape memory alloy actuators by transformation rate. – Proc. of the Int. Conf. on the SMA-Applications, Kiev, 2000 (<http://www.materialforschungsservice-dr-prieb.de/ratelimit.pdf>)
16. Z. Dong et al. A novel Fe-Mn-Si shape memory alloy with improved shape recovery properties by VC precipitation. – Advanced Eng. Mater. 11(2009)40
17. V. Prieb. The mechanical behaviour of a Cu-Zn-Al shape memory alloy with a single-interface transformation. – Proc. of "ACTUATOR'94", 15-17 June 1994, Bremen, Germany, p.p. 365-370 (<http://www.materialforschungsservice-dr-prieb.de/ACTUATOR94.pdf>)
18. K. Madangopal, J.B. Singh and S. Banerjee. The Nature of Self-Accommodation in Ni-Ti Shape Memory Alloys. – Scr. Metal., 29(1993)725
19. S. Fu, Y. Huo and I. Müller. Thermodynamics of pseudoelasticity - an analytical approach. – Acta Mech. 99(1993)1
20. V. Prieb and V. Wolff. The hysteresis loop interior of the thermoelastic martensitic transformation. – Report on the Int. Conf. on the Martensitic Transformation „KUMICOM-99“, Moscow, 1999 (<http://www.materialforschungsservice-dr-prieb.de/Hystereseinnere.pdf>)
21. W.I. Buehler, J.V. Giefrich, R.C. Willy. – J. Appl. Phys. 34(1963)1475
22. P. Roumagnac et al. Mechanical behaviour and deformation mechanisms of Ni-Ti shape memory alloys in tension. – The Europ. Phys. J. Appl. Phys. 10(2000)109.
23. V. Prieb and H. Steckmann. Thermoelasticity and hysteresis of martensitic transformation in shape memory alloys. I. Hysteresis of the stress-free thermal transformation. – Tech. Phys., 41(1996)1132 (<http://www.materialforschungsservice-dr-prieb.de/Thermohysterese.pdf>)
24. V. Prieb, H. Steckmann and V. Wolff. Thermodynamic parameters of the martensitic transformation of NiTi-X shape memory alloys. – Mater. Sci. Trans. 6(2000)12 (<http://www.materialforschungsservice-dr-prieb.de/ThermoParameter.pdf>)
25. V. Prieb, V. Udovenko et al. Martensitic transformation in antiferromagnetic alloys of NiMn intermetallic compound. – Z. Metallkd. 86(1995)345
26. V. Prieb et al. Influence of the structure and orientation of the parent phase on the hysteresis of single-crystal shape memory alloys. In the Proc. of the Int. Conf. on the Mart. Transf. „ICOMAT '95“ – J. de Phys. 5(1995)C8-913
27. V. Prieb and H. Steckmann. Pseudo-Plastic Behaviour of Single-Crystals of Cu-Base Memory Alloys. In the Proc. of the Int. Conf. on the Mart. Transf. „ICOMAT '95“ – J. de Phys. 5(1995)C8-907
28. V. Prieb et al. Influence of texture on the shape memory effect in TiNi.. – Mater. Sci. Trans. (Rus.) 9(1979)62
29. Ken Ho, P. Jardine, G.P. Carman, and C.J. Kim. Modeling and Measuring the Responce Times of Thin Film TiNi. – SPIE 3040(1997)10
30. P.L. Potapov. Thermoelectric triggering of phase transformations in Ni-Ti shape memory alloy. – Mater. Sci. and Eng. B52(1998)195