

**Viktor Eduard
Dr. Prieb**

Zum ewigen dankbaren Andenken meines Vaters,
Christian Eduard Prieb

**Formgedächtnisphänomene: das Konzept des
dual-energetischen Martensits (CODEM).
*Theoretische und experimentelle Abhandlung***

Der Rückblick auf mein inniges und kreatives Leben mit den Formgedächtnislegierungen im Laufe der letzten 45 Jahre (1974-2019) und der Abschied davon.

Falls manche meiner Thesen und Schlussfolgerungen jemandem vom Fach zu gewagt erscheinen, sollen diese als Anregung für weitere Forschungen und Diskussionen von ihnen betrachtet werden.

Ich ziehe mich indes zurück - es ist nun an der Zeit für mich dieses Feld zu verlassen und zu meinen vernachlässigten Musen Erato und Melpomene zu wechseln.

Berlin-2021

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	5
2	Thermodynamik der martensitischen Umwandlungen von FGL	14
2.1	Freie Energie und Gleichgewichtstemperatur	14
2.1.1	Verteilung der elastischen Energie im Zweiphasensystem	14
2.1.2	Symmetrieverhältnisse und Differenzierbarkeit der freien Energie	15
3	Zwei energetische Martensitformen: Monodomäne und Polydomäne	20
3.1	Physikalisch-phänomenologische Betrachtung	20
3.1.1	Definition von Makro-, Mikromono- und Polydomänen des Martensits	20
3.1.2	Umwandlung einer Makromonodomäne, globales Gleichgewicht	23
3.1.3	Prämartensitischer Zustand	24
3.1.4	Umwandlung einer Martensitpolydomäne und lokales Gleichgewicht	26
3.2	Umwandlungen des polyvarianten polydomänen Martensits	28
3.2.1	Phasengrenzen und Umwandlungstemperaturen	28
3.2.2	Koaleszenz von Martensitpolydomänen	30
3.2.3	Die Rolle von Habitusebenen und Orientierungsbeziehungen	40
3.2.4	Komplexität der Wechselwirkungen während der Umwandlung	43
4	Experimentelle Messverfahren für FGL-Untersuchungen	46
4.1	Akustische Emission	46
4.1.1	AE-Messverfahren	46
4.1.2	AE- Messkurven und deren Analyse	47
4.2	Resistometrie	52
4.2.1	Grundlagen der Resistometrie	53
4.2.2	Widerstandsmessungen bei thermo-induzierten Umwandlungen	55
4.2.3	Ermittlung der mechanischen Hysterese mithilfe Resistometrie	57
4.2.4	Resistometrie als mittelbare Methode der Phasenanalyse	61
4.3	Kalorimetrie	63
4.3.1	Kalorimetrische Messkurven von diversen FGL	63
4.3.2	Ermittlung von thermodynamischen Parametern und Hystereseschleifen	69
4.3.3	Energetische Parameter der thermischen Hysterese	73
4.4	Dilatometrie	78
4.4.1	Zusammenhang zwischen der Entropie und thermischer Ausdehnung	79
4.4.2	Elastizitätsmodul und thermische Ausdehnung	81
4.4.3	Längeänderungen im Zweiphasentemperaturbereich	84
4.4.4	Kristallographische Analyse der Umwandlungsdilatation	92
4.5	Mechanische Hysterese	96
4.5.1	Quasiplastizität, Ferro- und Pseudoelastizität	96
4.5.2	Das Innere der mechanischen Hysterese	110
4.5.3	Affinität ferroelastischer und ferromagnetischer Hysteresen	114
5	Beobachtungen der Umwandlungen von Martensitmonodomänen	122
5.1	Umwandlung mit einer Phasengrenze	122
5.1.1	Gleichgewicht und stationäre Bedingungen	122
5.1.2	Gleichgewichtsstörung, dynamische Bedingungen und Strukturen	130
5.2	Auswirkung der Stapelfehlerenergie	138
5.2.1	Änderung der Stapelfehlerenergie durch Alterung	138
5.2.2	Erhöhung der Stapelfehlerenergie durch Elektronenbeschuss	141
5.3	Monodomänisierung des Martensits als der Stabilisierungsmechanismus	149
5.3.1	Martensitstabilisierung durch ferroelastische Verformung	149

5.3.2	<i>Martensitstabilisierung durch mechanische Schockeinwirkung</i>	154
5.4	Lokale Stabilisierungseffekte	159
5.4.1	<i>Gedächtnis für Rückkehrpunkte in ferroelastischen Verformungszyklen</i>	159
5.4.2	<i>Gedächtnis für Rückkehrpunkte bei thermoinduzierten Umwandlungen</i>	164
5.5	Verhältnisse zwischen Phasenfraktion und Umwandlungswärme	168
5.5.1	<i>Hysteresisinnere, Gleichgewichts- und Umwandlungstrajektorien</i>	168
5.5.2	<i>Umwandlungsgeschwindigkeit und latente Umwandlungswärme</i>	174
6	Abschluss	183
7	References	194
8	Anhang: praktische Anwendungen von FGL	203
8.1	<i>Artikel zum Deutschen und internationalen Patent: „Verbundgewebe mit Memory-Metall und deren Anwendungen“</i>	203
8.2	<i>Artikel zum Deutschen und internationalen Patent: „Elektrische Bruchsicherung mit Memory-Einsatz und dafür geeignete Memory-Legierungen“</i>	210
8.3	<i>Deutsche Patenzanmeldung: „Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde aus Elastomeren und FGL sowie Design-Komponenten hiervon“</i>	225
8.4	<i>Deutsches Gebrauchsmuster: „Temperaturregelventil mit einer Durchflusssteuernden Memorymetall-Membran“</i>	249
8.5	<i>Deutsches Gebrauchsmuster: „Zusammengesetzter, symmetrischer Biegeaktuator mit Memory-Elementen“</i>	268
9	Nomenklatur	287

1 Einleitung

Martensitische Umwandlungen von Formgedächtnislegierungen (*FGL*) weisen diverse Besonderheiten auf [1, 2]. Die FGL selbst werden wahrscheinlich deswegen als etwas Besonderes, sogar als etwas Intelligentes (*smarte Materialien*) [3] betrachtet. Bei jeder Entdeckung einer solchen Besonderheit versucht man eine plausible lokale Erklärung für diese zu finden. So vermehren sich die lokalen Erklärungen ohne ein einheitliches Konzept und so wird das Ganze immer komplizierter.

Dazu trägt auch der Umstand bei, dass die von mir als „innig“ bezeichnete Beziehung zum Forschungsobjekt, den FGL und deren Eigenschaften an sich, bei Theoretikern und Modellentwicklern verloren geht bzw. es eine solche nie gegeben hat. So entwickeln sich realitätsferne, irreführende Theorien wie die über ideale Pseudoelastizität [76] und Modelle [107], die Arbeitsfrequenzen von FGL-Aktuatoren bis zu 100Hz und mehr versprechen. Die Theorien und Modellen bieten aufgrund der erwähnten mangelnden Beziehung zu FGL als das Forschungsobjekt viel Mathematik mit Informatik und wenig Physik an.

Es wäre irrwitzig von Theoretikern zu verlangen, eine FGL mal zusammenzusetzen und zu schmelzen, einen Einkristall zu züchten und eine Probe daraus zu schneiden, zu bearbeiten und einer überlegten Wärmebehandlung zu unterziehen, eine durchdachte experimentelle Messung durchzuführen und die gewonnenen Ergebnisse auf Herz und Nieren zu analysieren, um eine reale persönliche Beziehung zu den FGL aufzubauen oder wiederherzustellen. Stattdessen reicht es auch eine FGL-Probe in die Hand zu nehmen, an die Lippen zu legen und pseudoelastisch zu biegen, um ihre latente Wärme wahrzunehmen.

Es kommt Blasphemie gleich, diesen Metallstücken eine Intelligenz zuzuschreiben, aber man wird das Gefühl nach so einem "Lippen-Versuch" nicht los,

dass dieses Ding sehr sensibel ist. Jedenfalls so begann mein „inniges“ Leben eines jungen Wissenschaftlers mit diesen „Metallstücken“. Dabei entstanden bei mir, trotz meiner tüchtigen Recherchen beim Versuch diese empfindlichen Dinge zu verstehen, mehr Fragen als Antworten. Jetzt glaube ich nun rückblickend, manche der wichtigsten Antworten gefunden zu haben. Erst meine eigenen späteren experimentellen Ergebnisse haben mich auf ein Konzept gebracht, welches ein grundlegendes allumfassendes Verständnis für die meisten Eigenschaften von FGL liefert.

Es empfiehlt sich, wie es der Buddha noch lehrte, auf verzweigten Wegen und in verzwickten Situationen zu den Ab-initio-Prinzipien mit ihrer axiomatischen Einfachheit zurückzukehren. Eins davon wäre es das Le Chatelier-Braun-Prinzip oder das Prinzip des kleinsten Zwangs. Dieses lautet: Das chemische Gleichgewicht entzieht sich einem äußeren Zwang (*Temperatur- oder Druckänderung*) immer so, dass die Wirkungen der äußeren Veränderung verkleinert werden. Noch verständlicher formuliert heißt das, dass jedes thermodynamische System nach seinem stabilen Gleichgewicht, nach dem Zustand mit minimaler Energie strebt und nur die Prozesse in diesem System stattfinden, die diesem Streben dienen.

Als ein thermodynamisches System ist eine aus mehreren untereinander wechselwirkenden Bestandteilen gebildete Einheit zu verstehen. Ein Konglomerat von N_i untereinander nicht wechselwirkenden Teilen als einfachen räumlich begrenzten Systemen bildet demnach kein thermodynamisches System mit einem gemeinsamen Gleichgewicht, weil es keine kontinuierliche, differenzierbare das ganze System beschreibende Funktion gibt. Die gesamte Energie so eines Konglomerats kann als eine einfache Summe von Energien der Einzelteile beschrieben werden:

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N E_i . \quad (1.1)$$

Diese Beschreibung betrifft z. B. die Austenit-Martensit-Mischung nach der explosiven martensitischen Umwandlung in abgeschreckten Stählen. Der Austenit und der Martensit haben keine gemeinsamen kohärenten Grenzen, sodass keine gemeinsamen Atomebenen vorhanden sind. Sie sind durch Bereiche der plastischen Verformung voneinander getrennt, deren Energie E_{pl} in der Summe (1.1) zusammen mit Energien des Austenits E^A und des Martensits E^M vertreten ist:

$$E_{total} = E^A + E^M + E_{pl}. \quad (1.2)$$

Die gesamte Energie eines komplexen thermodynamischen Systems soll nicht nur durch die Summe der Energien von N einzelnen wechselwirkenden und von intensiven Zustandsgrößen wie Temperatur T und mechanische Spannung σ abhängigen Bestandteilen, sondern auch durch die Summe aller Wechselwirkungsenergien E_{ij}^{int} dargestellt werden:

$$E_{total}(T, \sigma) = \sum_i E_i(T, \sigma) + \sum_{i \neq j} E_{ij}^{int}(T, \sigma). \quad (1.3)$$

Der Begriff „thermoelastisch“ wurde von Kurdjumov nach seinen lichtmikroskopischen Beobachtungen des temperaturabhängigen athermen und reversiblen Wachsens-Schrumpfens von einzelnen Martensitpolydomänen in einer (Cu – Al – Ni)-Legierung im Jahre 1949 eingeführt [4]. So innovativ seine Beobachtungen zur Zeit der intensiven Untersuchungen des Martensits in Stählen und Eisenlegierungen auch waren, so schlicht war seine additive Originalformel für die totale Energie der Zweiphasenmischung:

$$E = E^A + E^M + E_{el}^{AM}, \quad (1.4)$$

wobei E^A und E^M Energien des Austenits und des Martensits, E_{el}^{AM} die elastische Energie der AM -Phasengrenzen sind. Die Formel (1.4) ist sowohl der Formel (1.2) als auch der Formel (1.3) ähnlich und besagt somit nichts über eine Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen, geschweige denn über ihre analytische Form.

Kurdjumovs Beobachtungen und seine spärliche Formel (1.4) bedeuten angesichts der obigen allgemeinen Ausführungen nur, dass der Austenit und der Martensit in dieser Legierung – es ging damals noch lange nicht um Formgedächtnis und Formgedächtnislegierungen – durch Bereiche der elastischen Verformung getrennt sind, sodass die beiden gemeinsame Atomebenen aufweisen und die AM -Phasengrenzen dadurch mobil bleiben können. Sie besagen dabei nichts über die Energiedissipation und die Hysterese sowie über die Kohärenz von Phasengrenzen trotz der riesigen martensitischen Scherverformung innerhalb der elastischen Austenitmatrix, also über die Akkommodationsmechanismen, und ebenso wenig über das globale Gleichgewicht, wenn man schon über das metastabile Gleichgewicht der beiden Phasen während der Umwandlung redete.

All diese Fragen versucht seitdem das aufgrund Kurdjumovs Entdeckung entwickelte Thermoelastizitätsmodell mit unzähligen es begleitenden experimentellen Untersuchungen zu beantworten. Es gelingt dem mal mehr, mal weniger erfolgreich, wenngleich manche experimentellen Ergebnisse in einigen Spezialfällen, z. B. die isostress-isotherme Umwandlung mit einer Phasengrenze [5], diesem Modell direkt widersprechen.

Das Thermoelastizitätsmodell betrachtet die Athermität der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen als Resultat der Speicherung der elastischen Energie an den AM -Phasengrenzen. Solche Speicherung hat eine Verschiebung der Umwandlungstemperaturen, also das von Kurdjumov beobachtete atherme

Wachstum-Schrumpfen von einzelnen Martensitpolydomänen bei Temperatursenkung und -erhöhung zur Folge. Der Prozess wird durch die Umwandlungstrajektorie $z(T)$ mit einer negativen Steigung $\frac{dz(T)}{dT} < 0$ dargestellt, wobei

$$z = \frac{m^M}{m^A + m^M} \text{ die Phasenfraktion des Martensits ist.}$$

Eine wesentliche Verbesserung der Formel (1.4) bestand dabei in der Einführung des quantitativen Zusammenhangs der Bestandteile, z. B. [54] und [55], durch die Phasenfraktion des Martensits in der additiven Formel (1.4):

$$E = E^A \cdot (1 - z) + E^M \cdot z + E_{el}^{AM}. \quad (1.5)$$

Diese Darstellung gilt auch allgemein für die Beschreibung der Eigenschaften von FGL wie z. B. des elektrischen Widerstands (§4.2.2) im Zweiphasenbereich:

$$R = R^A \cdot (1 - z) + R^M \cdot z. \quad (1.6)$$

Nur auch diese Verbesserung ließ den dritten, in (1.1) gar nicht vorkommenden Term in (1.4) außen vor. Diese Frage betrifft aber die für das thermodynamische Verhalten des Systems entscheidende Verteilung der elastischen Energie zwischen den beiden Phasen und in ganzem Zweiphasensystem.

Die elastische Energie entsteht durch das elastische Wechselwirken des Austenits mit dem Martensit an den kohärenten AM -Phasengrenzen. Aber wie wechselwirken die Martensitpolydomänen untereinander und welchen Energiebeitrag leistet diese Wechselwirkung zu der elastischen Energie sowohl der einzelnen Phasen als auch des ganzen Systems? Ob und wie ändern sich die elastischen Energien E_{el}^A und E_{el}^M der beiden Einzelphasen während der Umwandlung? Der Versuch [76] den dritten Term E_{el}^{AM} in (1.4) einfach durch die Anzahl von AM

-Phasengrenzen als eine Funktion der Phasenfraktion des Martensits $E_{el}^{AM} = A \cdot z(1 - z)$ – analog zum Modell des kohärenten Gleichgewichts für kohärente Ausscheidungen [38] – darzustellen, führte ad absurdum, da die Thermoelastizität dabei überhaupt nicht vorkam und dem Autor trotz aller vorhandenen experimentellen Nachweise unbekannt zu sein schien.

Ohne Lösung dieser Fragen kann auch die Frage über den Verlauf der Trajektorie $T_0(z)$ der Gleichgewichtstemperatur während der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen theoretisch nicht beantwortet werden. Experimentell versucht man dies durch die Untersuchung der Umwandlungsstarttemperaturen in partiellen Umwandlungszyklen herauszufinden.

Es wurden dabei alle möglichen Formen und Lagen der $T_0(z)$ -Trajektorien ermittelt. Tong und Wayman [6] stellten durch Messungen des elektrischen Widerstands von *Cu*-Basis FGL in Abhängigkeit von der Temperatur $R(T)$ in partiellen Umwandlungszyklen als die Ersten fest, dass die Gleichgewichtstemperaturtrajektorie $T_0(z)$ der Umwandlungstrajektorien $z^{AM}(T)$ und $z^{MA}(T)$ parallel verläuft. Dabei wurden zwei parallelen Starttemperaturlinien $M_s(z)$ für die Hin- (AM) und $A_s(z)$ für die Rückumwandlung (MA) in partiellen Zyklen ermittelt [7]. In diesen resistometrischen Untersuchungen wurde ein sehr ungewöhnliches Verhältnis $A_s(z=1) < M_s(z=0)$ beobachtet, das sogar als ein Kriterium für die anfängliche Klassifizierung von FGL betrachtet wurde. Die Gleichgewichtstemperaturen wurden aufgrund dieser experimentellen Daten als Mittelwerte definiert:

$$T_0(z=0) = \frac{M_s + A_f}{2} \quad \text{und} \quad T_0(z=1) = \frac{M_f + A_s}{2}. \quad (1.7)$$

Zwei ähnliche, eine latente Hysterese bildende Linien wurden auch in allen

anderen experimentellen Untersuchungen dieser Art ermittelt, bei denen aber das Verhältnis $A_s(z=1) > M_s(z=0)$ vielmehr der Normalfall war. Diese Linien verliefen allerdings ganz unterschiedlich sowohl zu den Umwandlungstrajektorien als auch zu einander. Direkte röntgenographische Aufnahmen der Hystereseschleifen in partiellen Umwandlungszyklen der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen polykristalliner $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ -FGL ergaben zwei parallele zu der Temperaturachse senkrechte Linien [8].

Kalorimetrische Untersuchungen der partiellen Umwandlungszyklen [9, 11, 12, 14, 15] ergaben ebenfalls zwei Linien $M_s(z)$ und $A_s(z)$ mit unterschiedlichen Neigungen zu der Temperaturachse einschließlich $\frac{dT_0(z)}{dz} = 0$ (senkrecht, wenn auch in den meisten Fällen nur bis zu $z = 0.4 \div 0.5$), $\frac{dT_0(z)}{dz} < 0$ oder auch $\frac{dT_0(z)}{dz} > 0$ in verschiedenen mono- und polykristallinen FGL für verschiedene martensitische Umwandlungen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Gleichgewichtstemperatur als der Mittelwert:

$$T_0 = \frac{M_s + A_s}{2} \quad (1.8)$$

ähnlich wie bei isothermen Umwandlungen in Stählen definiert.

Während solcher kalorimetrischen Untersuchungen von partiellen Umwandlungszyklen kam der Gedächtniseffekt für die Kehrpunkte (**Return Point Memory – RPM**) zum Vorschein [13, 14, 16], der als Verlangsamung der nachfolgenden kompletten Rückumwandlung an den in partiellen Zyklen markierten Kehrpunkten zu beobachten ist.

Der RPM-Effekt wurde auch bei partiellen Zyklen der einachsigen ferroelastischen Zug-Druck-Verformung (ε_f) durch Umorientierung von thermoinduzierten Martensitpolydomänen in martensitischem Zustand bei Temperaturen $T < M_f$, also ohne Beteiligung von AM -Phasengrenzen in $(Cu - Al)$ -Basis FGL entdeckt [10, 13, 14]. Außerdem wurde eine Linie $\sigma_0(\varepsilon_f) \approx 0$ des globalen indifferenten $\frac{d\sigma_0(\varepsilon_f)}{d\varepsilon_f} = 0$ Gleichgewichts zwischen M^{m+} -Zug- und M^{m-} -Druck-Martensitmakromonodomänen und den M_m^m -Martensitmikromonodomänen als Übergangszonen zwischen den beiden Martensitmakromonodomänen bzw. die Keime einer Makromonodomäne innerhalb der anderen während der Umorientierung für die FGL mit einer schmalen ferroelastischen Hysterese ermittelt. An dieser Linie startet die ferroelastische Verformung in partiellen Zyklen, also liegen die ferroelastischen Fließgrenzen (*Index fy*) sowohl der Zug- σ_{fy}^t (*Index t*) als auch der Druck-Verformung σ_{fy}^c (*Index c*).

Die Gleichgewichtslinie $\sigma_0(\varepsilon_f) = const$ ($\frac{d\sigma_0(\varepsilon_f)}{d\varepsilon_f} = 0$) in $(\sigma - \varepsilon_f)$ -Diagrammen der ferroelastischen Verformung ähnelt sehr der Maxwell-Geraden $p_0(V) = const$ ($\frac{dp_0(V)}{dV} = 0$) in $(p - V)$ -Diagrammen der Van-der-Waals-Isothermen in der kinetischen Gastheorie. Das gleiche Verhalten $\frac{d\sigma_0(\varepsilon_p)}{d\varepsilon_p} = 0$ weisen die $(\sigma - \varepsilon_p)$ -Diagramme der pseudoelastischen Verformung auf [12, 14], die durch die Keimbildung und das Wachstum von Martensitmikromonodomänen in-

nerhalb der Austenitmatrix (*lichtmikroskopisch als Martensitlamellen zu beobachten*) stattfindet.

Kalorimetrische Untersuchungen der aus den Zug-Druck-Proben nach mehreren Zyklen der ferroelastischen Verformung ausgeschnittenen Stücke zeigten [13, 14], dass die Starttemperatur der martensitischen Rückumwandlung bei der ersten Erwärmung viel höher $A_s(\varepsilon_f) = A_s + (50 \div 100)^\circ\text{C}$ als diese sowohl in der Ursprungsprobe als auch in weiteren Abkühlungs-Erwärmungs-Zyklen derselben verformten Probe liegt. Das Phänomen wurde schon damals als Stabilisierung des Martensits durch die ferroelastische Verformung interpretiert [13].

In anderen Untersuchungen [17, 18] auch an *NiTi*-Basis FGL [19-21] wurde dieser Effekt als verformungs- bzw. spannungsinduzierte Stabilisierung des Martensits ähnlich wie die davor bereits bekannte thermische Martensitstabilisierung in *Cu*-Basis FGL [22-24] verstanden. Die Erklärung für derartige Stabilisierung wie auch für die anderen Effekte wie Zweiweg-Memoryeffekt, SMART-Effekt [25, 26] wurden meistens in auswärtigen Wirkungen wie irreversible Defekte und plastische Verformung der Matrix [27, 28] gesucht.

Das Thermoelastizitätsmodell bleibt also noch viele Erklärungen der experimentell beobachteten Phänomene schuldig und zerbröselt unter der Last der mit diesem Modell nicht kompatiblen experimentellen Daten immer mehr zur konzeptlosen Mosaik.

2 Thermodynamik der martensitischen Umwandlungen von FGL

2.1 Freie Energie und Gleichgewichtstemperatur

2.1.1 Verteilung der elastischen Energie im Zweiphasensystem

Die erste grundsätzliche und zu klärende Frage wäre es die über die Wechselwirkung: Wo wird die elastische Energie gespeichert, gleichmäßig in ganzem Zweiphasensystem oder unterschiedlich in einzelnen Phasen, und was passiert, wenn diese Energie dissipiert, falls deren Quellen während der Umwandlung annihilieren?

Die Fernwechselwirkung der elastischen Spannungen $\sigma_{el}^{AM} \neq 0$ an den kohärenten AM -Phasengrenzen erstreckt sich gleichermaßen durch das ganze System hindurch. Die elastische Energie ist bei der für die Elastizitätsschubmodule der beiden Phasen geltenden Gleichheit $G^A = G^M = G$ überall gleich:

$$E_{el}^A = G^A \cdot \varepsilon_{el}^2 = E_{el}^M = G^M \cdot \varepsilon_{el}^2 = E_{el}^{AM} = G \cdot \varepsilon_{el}^2. \quad (2.1.1)$$

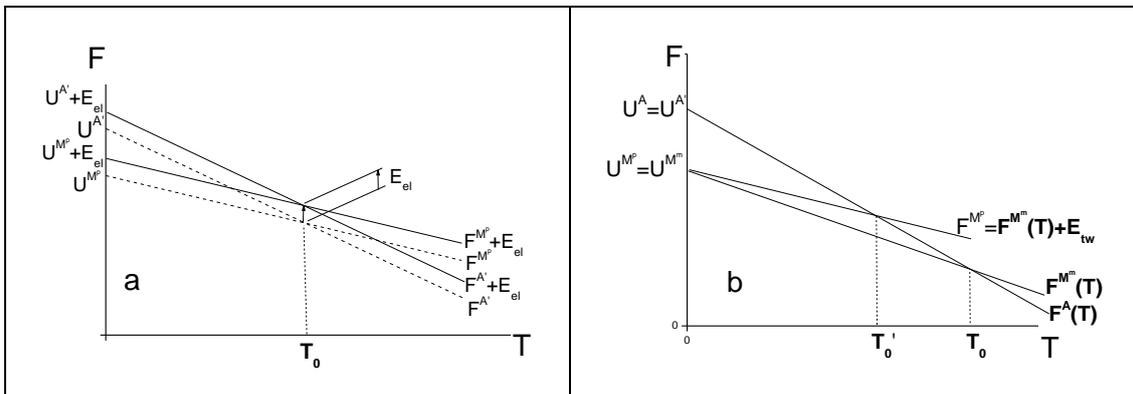


Abb. 1. Freie Energien des spannungsfreien und elastisch belasteten Austenits und des Martensits (a). Freie Energien des spannungsfreien stabilen (A) und des metastabilen (A') Austenits sowie des polydomänen (M^P) und monodomänen (M^m) Martensits mit den entsprechenden Gleichgewichtstemperaturen T_0' und T_0 (b).

Die Entstehung und die Erhöhung der elastischen Energie steigern lediglich

die Energie des ganzen AM -Zweiphasensystems E_{el}^{AM} und führen somit zu Senkung der Umwandlungsstarttemperatur unter die Gleichgewichtstemperatur $M_s < T_0$. Die Energieerhöhung wird durch die Differenz der freien Energien der beiden Phasen $\Delta F^{AM}(T) \equiv F^A(T) - F^M(T) = E_{el}^{AM}$ kompensiert (*Le Chatelier-Braun-Prinzip*). Das und nur das beinhaltet implizit Kurdjumovs Thermoelastizitätsmodell in (1.4). Es besagt gar nichts über die Gleichgewichtstemperatur T_0 an sich.

Die elastische Energie (2.1.1) führt jedoch nicht zur Veränderung der Gleichgewichtstemperatur T_0 selbst (**Abb. 1 a**). Die Gleichgewichtstemperatur wird nur durch die relative Veränderung der freien Energien der beteiligten Phasen $\Delta F_{el}^{AM}(z) \equiv F_{el}^A(z) - F_{el}^M(z) \neq 0$ beeinflusst: gesteigert durch die Energieerhöhung des Austenits $\Delta E_{el}^{AM}(z) > 0$ und gesenkt durch die Energieerhöhung des Martensits $\Delta E_{el}^{AM}(z) < 0$ (**Abb. 1 b**).

Derartige energetische Veränderungen finden in dem zu umwandelnden System während der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen und nicht nur in dem Umwandlungstemperaturbereich, sondern auch darüber hinaus permanent statt. Die Beiträge zu der elastischen Energie des AM -Zweiphasensystems E_{el}^{AM} während der martensitischen Umwandlung in Kurdjumovs Thermoelastizitätsmodell sollen diesbezüglich etwas näher definiert werden.

2.1.2 Symmetrieverhältnisse und Differenzierbarkeit der freien Energie

Es wird bei weiteren Betrachtungen angenommen, dass die freie Energie (*Helmholtz-Potential*) des thermodynamischen Systems $F^{Sys} = F^X(x_i)$ eine reelle stetige Funktion (**Abb. 3**) von intensiven $x_i \equiv \sigma, T$ Zustandsgrößen ist. Die

Funktion $F^X(x_i)$ beschreibt das ganze einheitlich gebildete komplexe thermodynamische System mit Wechselwirkung in jedem seiner Zustände $X \equiv A, A', A'M^P, M^P, M^m$, wobei Indizes A auf den stabilen, A' auf den metastabilen Austenit, M^m auf eine Martensitmakromonodomäne, M^P auf Martensitpolydomänen und $A'M^P$ auf den $A'+M^P$ -Zweiphasenzustand hinweisen. Die komplette freie Energie des $A'M^P$ -Zweiphasenzustands beinhaltet dabei die freien Energien von Anteilen der einzelnen Phasen und die Energie der komplexen elastischen Wechselwirkung $E_{el}^{A'M^P}(z)$ zwischen den Phasen (1.5).

Die Voraussetzung für eine reelle stetige Funktion $F^X(x_i)$ ist erfüllt, wenn die Symmetrieuntergruppe des niedrigsymmetrischen Martensits ausschließlich aus den Elementen der Symmetriehauptgruppe des hochsymmetrischen Austenits besteht, wie es auch die Ginsburg-Landau-Theorie sowohl in ihrer Ursprungsform [29] als auch in Bezug auf die martensitischen Umwandlungen [43] impliziert. Diese Bedingung ist für die meisten FGL erfüllt.

In dem Fall ist die Funktion $F^X(x_i)$ in ganzem Existenzbereich des thermodynamischen Systems stetig und differenzierbar und all ihre möglichen Änderungen durch Veränderungen der intensiven Variablen x_i können durch das totale Differential dargestellt werden:

$$dF^X(x_i) = \sum_i \frac{\partial F^X(x_i)}{\partial x_i} dx_i \quad (2.1.2)$$

Die partiellen Ableitungen in (2.1.2) bei intensiven Zustandsgrößen $x_i \equiv T, \sigma$ ergeben die entsprechenden extensiven Zustandsgrößen wie die Entropie

$S = \left. \frac{dF(T)}{dT} \right|_{\sigma}$ (als Steigung der Geraden in Abbildungen 1a, b zu verstehen) und

die martensitische Verformung $\varepsilon_M = \frac{dF(\sigma)}{d\sigma}|_T$

Das System befindet sich in einem Gleichgewicht bei Veränderungen einer der intensiven Zustandsgrößen (*der kleinste Zwang*), wenn die Funktion $F^X(x_i)$ an manchen kritischen x_{0i} -Punkten eins oder mehrere Extrema aufweist. Das ist der Fall, wenn das totale Differential (2.1.2) bei den diesen Punkten entsprechenden Werten $x_i = x_{0i}|_{x_{j \neq i}}$ gleich Null ist, wie es Abbildung 3 für das Potenzial $F(\bar{e})$ (\bar{e} – *der Schervektor*) bei $\bar{e}_{01} = 0$, $\bar{e}_{02} = \bar{e}_M$ und $\bar{e}_{03} = \bar{e}_{is}$ (*Index is steht für Schervektoren im instabilen Zwischenbereich*) zeigt. Aus der Gleichgewichtsbedingung $dF(x_i = x_{0i}|_{x_{j \neq i}}) = 0$ werden die Gleichgewichtszustandsgrößen x_{0i} ermittelt.

Das Gleichgewicht ist entweder instabil (Abb. 3, $\bar{e} = \bar{e}_{is}$), wenn:

$$\frac{d^2 F(x_i = x_{0i})}{dx_i^2} \Big|_{x_{j \neq i}} < 0 \quad (2.1.3)$$

oder stabil (Abb. 3, $\bar{e} = 0$ und $\bar{e} = \bar{e}_M$), wenn:

$$\frac{d^2 F(x_i = x_{0i})}{dx_i^2} \Big|_{x_{j \neq i}} > 0 \quad (2.1.4)$$

und indifferent (Abb. 3, bei $T = T_0$ im Bereich $F^A(0) \div F^M(\bar{e}_M)$) ohne Barriere F_B wie in §5.1, wenn:

$$\frac{d^2 F(x_i = x_{0i})}{dx_i^2} \Big|_{x_{j \neq i}} = 0. \quad (2.1.5)$$

Das System befindet sich in einem metastabilen Gleichgewicht, falls die Funktion

$F^X(x_i)$ z. B. zwei Minima bei $x_i = x_{01}|_{x_{j \neq i}}$ und $x_i = x_{02}|_{x_{j \neq i}}$ aufweist und die freie Energie des Systems an diesen Minima der Bedingung:

$$F(x_i = x_{01}|_{x_{j \neq i}}) > F(x_i = x_{02}|_{x_{j \neq i}}) \quad (2.1.6)$$

entspricht, während der Zustand mit Energie $F(x_i = x_{02}|_{x_{j \neq i}})$ dann dem globalen Gleichgewicht entspräche (Abb. 3, $T < T_0$, $\bar{\epsilon} = 0$ und $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_M$).

Die meisten Formgedächtniseffekte (FGE) werden durch die Phasenfraktion des Martensits $z(T, \sigma)$ und die martensitische Verformung $\epsilon_M(T, \sigma)$ als die extensiven gegenüber der Temperatur T und der mechanischen Spannung σ als die intensiven Zustandsgrößen beschrieben. Die Zustandsveränderungen des Systems werden durch die Veränderungen dieser Zustandsgrößen in ihrem Zusammenhang (*Le Chatelier-Braun-Prinzip*) bestimmt.

Nach Gibbssche Phasenregel $f = k - p + 2$ für ein Einkomponentensystem $k = 1$, was auch für die diffusionslose martensitische Phasenumwandlung ohne Änderung der Phasenzusammensetzungen gilt, in zwei Phasenzuständen $p = 2$ errechnet sich der Freiheitsgrad $f = 1$. Das bedeutet, dass sich nur eine der beiden intensiven Variablen unabhängig verändern kann, ohne das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen zu stören. Anders gesagt, es gibt auf dem $(\sigma - T)$ -Diagramm eine die Austenit- und die Martensitphase trennende Gleichgewichtslinie $\sigma_0(T)$.

Diese Gleichgewichtslinie wird durch die für die spannungsinduzierten Umwandlungen adoptierte Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\sigma_0}{dT} = \frac{\Delta S^{A'M^m}}{\epsilon_M}. \quad (2.1.7)$$

Die Variable σ wird dabei als eine aus der Wechselwirkung von externen (*ext*) und internen (*int*) anisotropen Spannungen resultierende, anisotrope Verformung $\varepsilon_M(T, \sigma)$ hervorrufende mechanische Spannung $\sigma = \sigma^{ext} + \sigma^{int}(z)$ im FGL-Körper verstanden.

3 Zwei energetische Martensitformen: Monodomäne und Polydomäne

Die freie Energie kann also jeden Zustand des Systems während der Temperatursenkung (**Abb. 3**) bei den oben gemachten Annahmen und Definitionen phänomenologisch-physikalisch beschreiben. Der Martensit ist dabei in zwei energetisch unterschiedlichen Formen zu betrachten – eine Mono- und eine Polydomänenform.

3.1 Physikalisch-phänomenologische Betrachtung

3.1.1 Definition von Makro-, Mikromono- und Polydomänen des Martensits

Die erste der zweien energetisch relevanten Martensitformen wäre es eine Martensit**makro**monodomäne M^m als Ergebnis der homogenen Scherverformung γ_M (**Abb. 2 a**, erste Reihe, erster Schritt) des Austenitgitters als des Ganzen ohne sekundäre invariante Verschiebungen (**Abb. 2 b**):

$$\gamma_M = \frac{\vec{e}_M}{\vec{d}_{hkl}} = \operatorname{tg}\beta, \quad (3.1.1)$$

wobei \vec{e}_M martensitischer Schervektor, d_{hkl} der Abstand zwischen zwei benachbarten parallelen (hkl)-Gitteratomebenen, hkl -Millersche Indizes sind.

Die sekundäre invariante Scherverformung, welche im Thermoelastizitätsmodell als der 1. Akkommodationsmechanismus aufgelistet und hier dem Sinn nach als der **strukturelle** (*kristallographische*) Akkommodationsmechanismus definiert wird, führt zur Zwillingsbildung innerhalb einer Martensitmakromonodomäne mit Stapelfehlern als Zwillingsgrenzen und somit zur Verwandlung einer Martensit**makro**monodomäne in eine Martensit**poly**domäne M^P (**Abb. 2 b**). Die freie Energie der Martensitpolydomäne ist dementsprechend um die elastische Energie aller bei dieser Verwandlung entstandenen Stapelfehler höher als die der Martensitmakromonodomäne.

Einer der zweien Zwillingsteile mit einem Stapelfehler (**Abb. 2 b**) stellt eine

Martensitmikromonodomäne M_m^m als der Elementarteil der martensitischen Phase dar. Die Richtung des martensitischen Schervektors \vec{e}_M (Abb. 3) ändert sich innerhalb einer Martensitmikromonodomäne nicht. Eine Martensitmikromonodomäne ist also der minimalste Träger der maximalen martensitischen Verformung, der Gitterscherverformung γ_M (3.1.1).

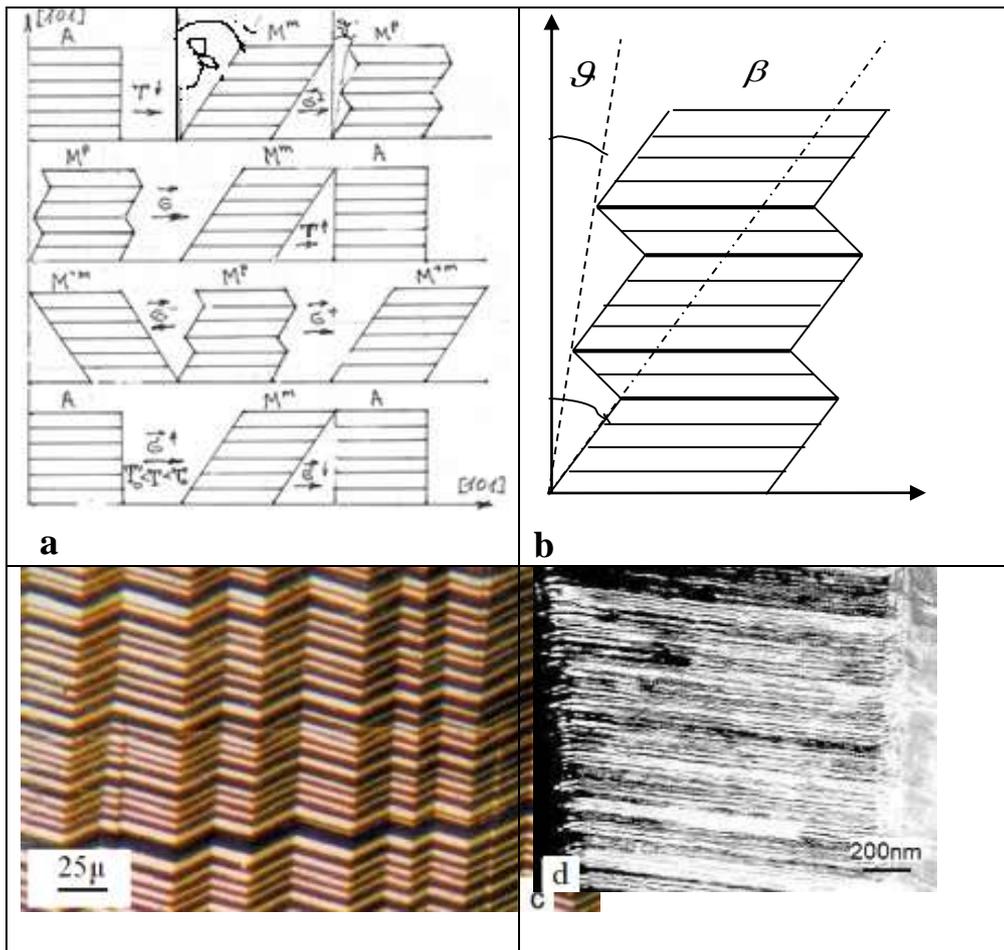


Abb. 2. Schematische Darstellung von unterschiedlichen Martensitformen bei Veränderungen der Temperatur T und Spannung σ (a) und einer akkommodierten Martensitpolydomäne mit Zwillingsstruktur (b), fette Linien markieren Zwillingsgrenzen zwischen Martensitmikromonodomänen mit der maximalen Gitterverformung $\pm \gamma$. Aufnahmen von realen Zwillingssubstrukturen einer Martensitpolydomäne in $Cu - Al - Ni$ - (c - LM [32]) und in $Cu - Al - Zn$ -Einkristallen (d - TEM [14]).

Die niedrigsymmetrische Martensitmakromonodomäne kann als eine hypothetische im freien Raum und nicht in einer elastischen Umgebung entstehende Martensitphase ohne Substruktur betrachtet werden. Diese Martensitform spielt trotz ihrer hypothetischen Natur eine Schlüsselrolle im FGL-Verhalten, denn sie ist in ihrer Mikromonodomänenform auch ein Bestandteil einer Martensitpolydomäne. Verwandlung einer aus $N^{M_m^m}$ -Mikromonodomänen bestehenden Martensitpolydomäne in eine Martensitmakromonodomäne unter mechanischer Außen- oder Innenspannung (*Abb. 2 a, zweite Reihe, erster Schritt*) ist sehr wohl real und nicht mehr hypothetisch.

Diese Verwandlung in eine Martensitmakromonodomäne findet schrittweise statt, sodass jeder i . Schritt zur Reduzierung der freien Energie der Martensitpolydomäne auf ein Energiequantum $u_{i,i+1} = U_{i+1}^{M^P} - U_i^{M^P} = \gamma \cdot S_{sf}$ führt, wobei $\gamma \left[J \cdot m^{-2} \right]$ verallgemeinerte Stapelfehlerenergie und S_{sf} Fläche des Stapelfehlers sind. So besteht zwischen den zwei oben definierten energetischen Martensitformen – einer Makromonodomäne mit Energie U^{M^m} und einer Martensitpolydomäne mit Energie U^{M^P} – ein diskretes Energiespektrum:

$$U^{M^P} - U^{M^m} = \sum_{i=0}^{N^{M_m^m}} u_{i,i+1} = N^{M_m^m} \cdot \gamma \cdot S_{sf}, \quad (3.1.2)$$

wobei $i = 0$ für die Martensitmakromonodomäne und $i = 1, \dots, N_m^m$ für alle vorhandenen Martensitpolydomänen mit unterschiedlicher Stapelfehlerdichte ν_{sf} bzw. mit unterschiedlicher Anzahl von Mikromonodomänen $N^{M_m^m}$ gelten.

Es wird nun die Veränderungen der freien Energie einer FGL als eines komplexen thermodynamischen Systems bei Temperatursenkung ohne mechanische

Außenspannung von dem Existenzbereich des stabilen Austenits über den Zweiphasenbereich zum Existenzbereich des Martensits hinunter im Rahmen der hier entwickelten und als Konzept dual-energetischen Martensits (**CODEM**) bezeichneten quantelnden Betrachtung analysiert.

3.1.2 Umwandlung einer Makromonodomäne, globales Gleichgewicht

Während der Temperatursenkung sind die freien Energien des Austenits und der Martensitmakromonodomäne bei einer Temperatur $T = T_0$ (**Abb. 1 b**, **Abb. 3**) gleich:

$$F^A = U^A - T_0 \cdot S^A = U^{M^m} - T_0 \cdot S^{M^m} = F^{M^m}. \quad (3.1.3)$$

Die Gleichgewichtstemperatur T_0 ist aus der Gleichgewichtsbedingung (3.1.3) folgendermaßen zu ermitteln:

$$T_0 = \frac{U^A - U^{M^m}}{(S^A - S^{M^m})} = \frac{\Delta U^{AM^m}}{\Delta S^{AM^m}}. \quad (3.1.4)$$

Unterhalb der Gleichgewichtstemperatur ist die freie Energie der niedrigsymmetrischen Martensitmakromonodomäne F^{M^m} kleiner als die des hochsymmetrischen Austenits F^A (**Abb. 1 b**, **Abb. 3**). Doch ein Symmetriewechsel als eine $A \rightarrow M^m$ -Umwandlung des stabilen Austenits in die stabilere Martensitmakromonodomäne durch die Gitterscherverformung γ_M findet weder bei der Gleichgewichtstemperatur T_0 noch bei weiterer Temperatursenkung statt. Eine Energiebarriere $U_B^{AM^m} = \frac{1}{2}G \cdot \gamma_M^2$ verhindert Bildung der Martensitmakromonodomäne durch die riesige Gitterverformung (3.1.1) innerhalb der elastischen Austenitmatrix.

In der stetigen Funktion der freien Energie $F^A(\bar{e})$ von der Gitterscherverschiebung \bar{e} (**Abb. 3**) ist die Energiebarriere als ein Maximum $F^{AM^m}(\bar{e} = \bar{e}_{is})$ zwischen den zwei dem Austenit $F^A(\bar{e} = 0)$ und dem Martensit $F^{M^m}(\bar{e} = \bar{e}_M)$ entsprechenden Minima dargestellt:

$$F_B(T) = \frac{1}{2}G \cdot \gamma_M^2 - (T_0 - T) \cdot \Delta S^{A'M^m}. \quad (3.1.5)$$

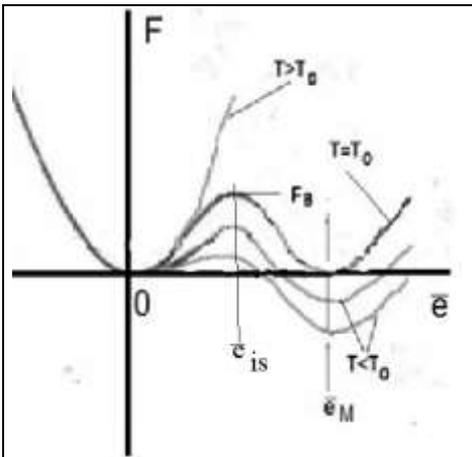


Abb. 3. Schematische Darstellung der freien Energie als einer Funktion von Gitterschervektor \bar{e} bei Temperatursenkung.

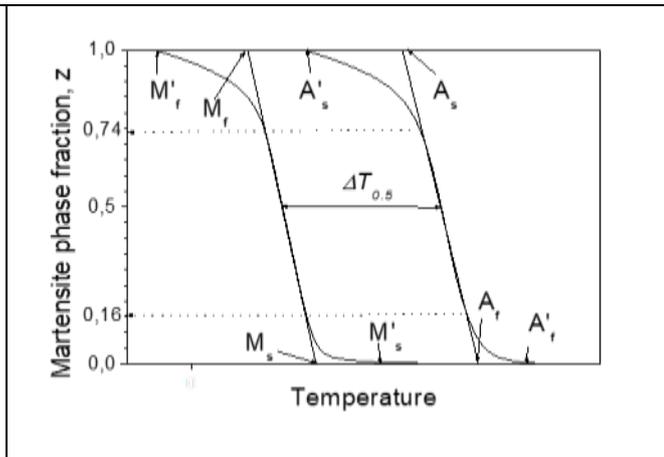


Abb. 4. Eine aus den kalorimetrischen Messdaten ermittelte durch $z^{A'M^p}(T)$ - und $z^{M^pA'}(T)$ -Umwandlungstrajektorien gebildete Hystereseschleife.

So bleibt der Austenit unter der Gleichgewichtstemperatur (3.1.4) zunächst weiter bestehen, allerdings in einem in Anbetracht der positiven Energiedifferenz zwischen dem Austenit und der Martensitmakromonodomäne $\Delta F^{A'M^m} = F^A(T) - F^{M^m}(T) > 0$ metastabilen Zustand A' (2.1.6).

3.1.3 Prämartensitischer Zustand

Die Energiedifferenz $\Delta F^{A'M^m}(T < T_0) > 0$ steigt bei der Temperatursenkung unterhalb der Gleichgewichtstemperatur T_0 durch die Vergrößerung des zweiten Terms in (3.1.5) als Entropiebeitrag zu der freien Energie. Die Energiebarriere wird dadurch gesenkt:

$$\Delta F_B(T < T_0) = (T_0 - T) \cdot \Delta S^{A'M^m} > 0. \quad (3.1.6)$$

Die Entropiedifferenz $\Delta S^{A'M^m} = S^{A'} - S^{M^m} = \frac{dF^{A'}}{dT} - \frac{dF^{M^m}}{dT} > 0$ (**Abb. 1 b**) in

(3.1.6) ist positiv. Dies führt zur Verflachung des Minimums $F_{e=0\pm\delta}^{A'}(T)$ (**Abb. 3**) und dementsprechend zur Senkung des Elastizitätsschubmoduls mit der Temperatursenkung:

$$\frac{dG(T)}{dT} = - \frac{d \left[\left(\frac{d^2 F^{A'}(\varepsilon, T)}{d\varepsilon^2} \right)_T \right]}{dT} > 0, \quad (3.1.7)$$

welche experimentell in einem Temperaturbereich $T_s \div M_s$ festgestellt wurde und als Erweichen (*softening*) des Elastizitätsmoduls bekannt ist [1].

Die Senkung der energetischen Barriere und die Verflachung des $F_{e=0\pm\delta}^{A'}(T)$ -Minimums kann in intermetallischen Verbindungen wie *NiTi*, *MnCu* auch durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung verstärkt werden [34], bei welcher die Fermi-Fläche und Brillouin-Zone allein durchs die thermische Ausdehnung in Berührung kommen, was bei weiterer Abkühlung immer stärkere Reduzierung der Fermi-Fläche und somit der Energie von freien Elektronen zur Folge hat.

Die Gleichgewichtstemperatur T_0 offenbart sich experimentell auch in anderen Effekten. Es ist bekannt, dass das Induzieren des Martensits durch Verformung (*deformation induced martensite*) nur bis zu einer Grenztemperatur $T \equiv M_d > M_s$ [35] möglich sei. Die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung von FGL (*Pseudoelastizität*) findet nur in einem begrenzten Temperaturbereich $\Delta T_p \equiv T_s - M_s$ statt [36]. In diesem Temperaturbereich, also im Bereich der Erweichung des Elastizitätsmoduls, gilt das dem Clausius-Clapeyron (2.1.7) ähnliche Verhältnis,. Dieses wird direkt aus der Gleichgewichtslinie $\sigma_0(T)$ abgeleitet, die sich nach der bereits erwähnten Gibbsschen Phasenregel ergibt. Aufgrund der vorherigen Ausführungen kann man behaupten, dass es folgende Übereinstimmung zwischen diesen sonst nicht näher definierten kritischen Temperaturen $M_d \equiv T_s \equiv T_0$ gibt, die als ein experimenteller Existenznachweis der globalen Gleichgewichtstemperatur T_0 zwischen dem Austenit und der Martensitmakromonodomäne betrachtet werden kann.

3.1.4 Umwandlung einer Martensitpolydomäne und lokales Gleichgewicht

Die zweite energetisch relevante Martensitform ist dann die real beobachtende thermo-induzierte Martensitpolydomäne M^P (**Abb. 2 a**, erste Reihe, zweiter Schritt; **Abb. 2 c, d**) mit einer stark entwickelten Substruktur (Zwillinge, Stapelfehler) [31-33], welche durch die sekundäre invariante Gitterverformung (**Abb. 2 b**), als Ergebnis der Anpassung der Martensit- und Austenit-Kristallgitter (*der strukturelle Akkommodationsmechanismus*) entsteht. Die freie Energie F^{M^P} so einer Martensitpolydomäne ist um den Beitrag U_{sf} (3.1.2) höher als die der Martensitmakromonodomäne:

$$F^{M^P} = U^{M^P} - T \cdot S^{M^P} = U^{M^m} + U_{sf} - T \cdot S^{M^P}. \quad (3.1.8)$$

Die polydomäne Martensitform (**Abb. 2 c, d**) mit beweglichen Zwillingsgrenzen ist verantwortlich für alle Formgedächtniseffekte. Die Schemata (**Abb. 2 a**) stellen strukturelle Hintergründe des Einweg-Memoryeffekts (**Abb. 2 a**, zweite Reihe), der Ferroelastizität (**Abb. 2 a**, dritte Reihe) und der Pseudoelastizität (**Abb. 2 a**, vierte Reihe) dar. Detaillierte Beschreibung all dieser Effekte wird in §§4.5.1-4.5.3 vorgenommen.

Der Energiebeitrag U_{sf} in (3.1.8) und (3.1.2) kann auch durch die Stapelfehlerdichte

$$\nu_{sf} \left[m^{-1} \right] = \frac{N_{sf}}{h^{M^P}} \text{ in einer Martensitpolydomäne (**Abb. 2 b**) mit einer Höhe } h^{M^P} = N \cdot d_{hkl}$$

und der Anzahl von Schubebenen N entlang der Normale zu der Stapelfehlerfläche bzw. zu

den Schubebenen und mit der Anzahl von Stapelfehlern $N_{sf} \equiv N^{M^m}$ (**Abb. 2 b, c, d**) be-

stimmt werden:

$$U_{sf} = \gamma \cdot S_{sf} \cdot h^{M^P} \cdot \nu_{sf} \equiv k_{sf}^{M^P} \cdot V^{M^P}, \quad (3.1.9)$$

wobei $V^{M^P} \left[m^3 \right] = S_{sf} \cdot h^{M^P}$ das Volumen, $k_{sf}^{M^P} \left[MPa \right] \equiv \gamma \cdot \nu_{sf} = \frac{U_{sf}}{V^{M^P}}$ die spe-

zifische (*pro Volumeneinheit*) Stapelfehlerenergie der betrachteten Martensitpolydomäne sind.

Bei einer Temperatur $T = T_0' < T_0$ wird das Gleichgewicht zwischen dem metastabilen Austenit A' und einer im Vergleich zu der stabilen Martensitmakromonodomäne ebenfalls metastabilen Martensitpolydomäne M^P (**Abb. 1 b**) erreicht:

$$F^{A'} = U^{A'} - T_0' \cdot S^{A'} = U^{M^m} + U_{sf} - T_0' \cdot S^{M^P} = F^{M^P}. \quad (3.1.10)$$

Die Gleichgewichtsbedingung (3.1.10) kann folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\Delta F^{A'M^P} = \Delta U^{A'M^m} - k_{sf}^{M^P} \cdot V^{M^P} - T_0' \cdot \Delta S^{A'M^P} = 0. \quad (3.1.11)$$

Der zweite Term in (3.1.11) entspricht der Arbeit $p \cdot \Delta V = k_{sf}^{M^P} \cdot \Delta V^{M^P}$ bzw. $\sigma \cdot \varepsilon = k_{sf}^{M^P} \cdot \varepsilon$ in thermodynamischen Potentialen, sodass die in (3.1.9) eingeführte spezifische Stapelfehlerenergie $k_{sf}^{M^P}$ als mechanische Spannung $k_{sf}^{M^P} [MPa] \equiv \sigma [MPa]$ auch nach seiner Maßeinheit identifiziert werden kann.

Aus (3.1.11) ergibt sich die lokale Gleichgewichtstemperatur zwischen dem metastabilen Austenit A' und der metastabilen Martensitpolydomäne M^P :

$$T_0' = \frac{\Delta U^{A'M^m} - k_{sf}^{M^P} \cdot V^{M^P}}{\Delta S^{A'M^P}}. \quad (3.1.12)$$

Die Differenz zwischen (3.1.4) und (3.1.12):

$$T_0 - T_0' = \frac{\Delta U^{AM^m}}{\Delta S^{AM^m}} - \frac{\Delta U^{A'M^m} - k_{sf}^{M^P} \cdot V^{M^P}}{\Delta S^{A'M^P}} \quad (3.1.13)$$

zeigt den Abstand zwischen der globalen und der lokalen Gleichgewichtstemperaturen. Der Abstand kann nicht nur durch den Beitrag der Stapelfehlerenergie, sondern auch durch die kleinere Entropie $S^{M^P} < S^{M^m}$ bzw. $\Delta S^{AM^m} < \Delta S^{A'M^P}$ (**Abb. 1 b**) der Martensitpolydomäne zustande kommen.

Man sieht es aus den Gleichungen (3.1.4) und (3.1.12), dass die globale Gleichgewichtstemperatur T_0 eine fundamentale Größe einer FGL ist, welche nur von der inneren Energie und den diese beeinflussenden Faktoren wie Legierungszusammensetzung bzw. Valenzelektronenkonzentration e/a (*Anzahl der Valenzelektronen e pro Atom a*) abhängt [115]. Die lokale Gleichgewichtstemperatur T_0' , die auch alle charakteristischen Umwandlungstemperaturen bestimmt, wird dagegen durch viele andere die Energie und die Dichte von Stapelfehlern beeinflussende metallkundische Faktoren (*Zulegieren, Wärmebehandlung [37], innere Spannungen usw.*) zusätzlich beeinflusst. Diese Faktoren verändern den Temperaturabstand $T_0 - T_0'$, ohne die globale Gleichgewichtstemperatur T_0 zu beeinträchtigen.

Der gängige Begriff „**Martensitstabilisierung**“ ist angesichts der oben eingeführten Definitionen wortwörtlich als teilweise oder komplette Verwandlung einer metastabilen Martensitpolydomäne durch Verringerung deren Stapelfehlerdichte bzw. –energie in eine stabile Martensitmonodomäne mit einer erhöhten Gleichgewichtstemperatur T_{s0}' im Temperaturbereich $T_0' < T_{s0}' \leq T_0$ zu verstehen.

3.2 Umwandlungen des polyvarianten polydomänen Martensits

3.2.1 Phasengrenzen und Umwandlungstemperaturen

Das Erreichen der lokalen Gleichgewichtstemperatur T_0' bedeutet nur, dass die Stapelfehlerenergie in (3.1.11) durch den Entropieterm ausgeglichen ist. Bildung einer Martensitpolydomäne innerhalb der elastischen Austenitmatrix erfordert jedoch die Überwindung noch einer Energiebarriere, deren Höhe durch die elastische Energie der kohärenten $A'M^P$ -Phasengrenzen zwischen dem metastabilen Austenit und einer akkommodierten Martensitpolydomäne (**Abb. 2 b, c, d**) bestimmt wird, was der eigentliche Gegenstand des Kurdjumovs Thermoelastizitätsmodells ist.

Die elastische Energie einer $A'M^P$ -Phasengrenze hängt direkt mit der nicht akkommodierten Gitterverformung einer Martensitpolydomäne zusammen:

$$\varepsilon_{el}^{M^P} = tg \mathcal{G} = \gamma_M \cdot (1 - k_a^I), \quad (3.2.1)$$

wobei $0 \leq k_a^I = \left(1 - \frac{\varepsilon_{el}^{M^P}}{\gamma_M} \right) \leq 1$ der durch den strukturellen Akkommodationsmechanismus

erreichte Akkommodationsgrad ist. Die nicht akkommodierte Verformung verursacht an der kohärenten $A'M^P$ -Phasengrenze elastische Scherspannungen:

$$\sigma_{el} = \frac{1}{2} G \cdot \gamma_M (1 - k_a^I). \quad (3.2.2)$$

Diese liefern einen in beiden Phasen A' und M^P gleich verteilten (**Abb. 1a**) Beitrag der elastischen Energie:

$$U_{el} = \frac{1}{2} G \cdot \gamma_M^2 (1 - k_a^I)^2 \quad (3.2.3)$$

zu der freien Energie der Zweiphasensystems.

Die nicht akkommodierte Verformung (3.2.1) ist die Grundlage der Dilatation von FGL und kann experimentell ermittelt werden (§4.4.3), obwohl die Dilatationsgröße ε_d (4.4.22) durch den morphologischen Akkommodationsmechanismus nochmals minimiert wird, sodass $\varepsilon_d < \varepsilon_{el}^{M^P}$ ist. Der Akkommodationsgrad k_a^I in (3.2.1) hängt naturgemäß mit der Stapelfehlerdichte V_{sf} linear zusammen.

Das Vorhandensein der Energiebarriere (3.2.3) erfordert für die Entstehung einer Martensitpolydomäne eine weitere Erhöhung des Entropiebeitrags durch die Unterkühlung, bis der Ausgleich

$$F^{A'M^P} = \Delta S^{A'M^P} \cdot (T_0' - M_s') = U_{el}^{M^P} \quad (3.2.4)$$

bei einer Starttemperatur $T = M_s' < T_0'$ (**Abb. 4**) erreicht ist.

Bei der real messbaren Martensitstarttemperatur M_s' bilden sich die ersten Martensitpolydomänen. Die durch weitere Unterkühlung gewonnene Energie gleicht den Energiebeitrag von kohärenten $A'M^P$ -Phasengrenzen zwischen dem metastabilen Austenit A' und

$N^{M^P}(T)$ entstanden Martensitpolydomänen im Temperaturbereich $M_s < T < M_s'$ aus, wobei M_s die extrapolierte (**Abb. 4**) Starttemperatur ist.

Der Gesamtbetrag von N^{M^P} untereinander noch kaum elastisch wechselwirkenden Martensitpolydomänen zu der freien Energie des Zweiphasensystems kann einfach additiv berechnet werden:

$$U_{el}^{M^P}(T) = \sum_{i=1}^{N^{A'M^P}} U_{el}^{M_i^P} = \bar{u}_{el}^{M^P} \cdot N^{M^P} . \quad (3.2.5)$$

Diese elastische Energie wird bei der weiteren Abkühlung (*die atherme Kinetik im Termoelastizitätsmodell*) ebenfalls durch einen energetischen Entropiebeitrag:

$$F^{A'M^P} = (T_0' - M_s) \cdot \Delta S^{A'M^P} = \bar{u}_{el}^{M^P} \cdot N^{M^P}(T) \quad (3.2.6)$$

kompensiert, sodass sich weitere $N^{M^P}(T)$ Martensitpolydomäne bilden können.

Wie sich die lokale Gleichgewichtstemperatur $T_0'(z)$ während der ganzen Hinumwandlung verhält, hängt von den Energieveränderungen innerhalb der martensitischen Phase, vor allem durch die Anzahl von innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen, aber auch durch mögliche Veränderungen der Stapelfehlerdichte $v_{sf}^{M_i^P}$ in einzelnen Martensitpolydomänen durch die Umverteilung von elastischen Innenspannungen während der Umwandlung.

3.2.2 Koaleszenz von Martensitpolydomänen

Das elastische Wechselwirken zwischen einzelnen Martensitpolydomänen verstärkt sich bei weiterer Abkühlung $T < M_s$ und Erhöhung der Anzahl $N^{M^P}(T)$ von Martensitpolydomänen. Die gesamte Energie des Zweiphasensystems kann deswegen nicht mehr additiv berechnet werden. Die Gleichung (3.2.5) muss daher einen das Wechselwirken beschreibenden energetischen Term bekommen.

Die martensitische Hinumwandlung findet im Allgemeinen nicht nur durch die Keimbildung von immer neuen Martensitpolydomänen wie im Temperaturbereich $M_s' \div M_s$ statt, sondern auch durch deren Wachstum. Die Umwandlungskinetik:

$$\dot{z} = \frac{dz}{dT} \cdot \dot{T} \quad (3.2.7)$$

wird bei konstanter Scangeschwindigkeit $\dot{T} = const$ durch die Steigung $\frac{dz(T)}{dT}$ der Umwandlungstrajektorie $z(T)$ charakterisiert, wobei $\frac{dz(T)}{dT} < 0$ der durch das Thermoelastizitätsmodell repräsentierten athermen Umwandlungskinetik entspricht.

Die Hin- und Rückumwandlungstrajektorien $z^{A'M^P}(T)$ und $z^{M^P A'}(T)$ bilden eine Hystereseschleife (**Abb. 4**). Die Hinumwandlungstrajektorie ($\dot{T} < 0$) weist dabei drei kinetisch verschiedene Abschnitte auf: einen Beschleunigungsabschnitt $\ddot{z}^{A'M^P} > 0$ der autokatalytischen Keimbildung im Temperaturbereich $M_s' \div M_s$, einen Abschnitt der schnellen nahezu linearen Zunahme $\dot{z}^{A'M^P} = const$, $\ddot{z}^{A'M^P} = 0$ der Martensitphasenfraction durch Wachstum bzw. Keimbildung und Wachstum von einzelnen Martensitpolydomänen im Temperaturbereich $M_s \div M_f$ und einen Abschnitt der Verlangsamung $\ddot{z}^{A'M^P} < 0$ der Hinumwandlung im Temperaturbereich $M_f \div M_f'$.

Ähnliche Abschnitte weist die Rückumwandlungstrajektorie $z^{M^P A'}(T)$ beim Erwärmen ($\dot{T} > 0$) auf: Beschleunigung $\ddot{z}^{M^P A'} > 0$ der Keimbildung des Austenits als Spaltung von einzelnen innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen je in zwei $A'M^P$ -Phasengrenzen im Temperaturbereich $A_s' \div A_s$, schnelles nahezu lineares ($\ddot{z}^{M^P A'} = 0$) Schrumpfen bzw. Verschwinden und Schrumpfen von Martensitpolydomänen im Temperaturbereich $A_s \div A_f$ und Verlangsamung ($\ddot{z}^{M^P A'} < 0$) der Rückumwandlung im Temperaturbereich

$$A_f \div A_f'.$$

Die charakteristischen Umwandlungstemperaturen ohne Apostrophe werden dabei durchs Extrapolieren (**Abb. 4**) der linearen Abschnitte der Umwandlungstrajektorien $z(T)$ zu $z = 0$ (M_s, A_f) und zu $z = 1$ (M_f, A_s) bestimmt [9, 11, 14], während die durch Apostrophe gekennzeichneten Temperaturen den Abweichungen der Umwandlungstrajektorien außerhalb der Umwandlungstemperaturbereiche $M_s \div M_f$ und $A_s \div A_f$ auf den realen Messkurven entsprechen [6, 7].

Unsere Aufgabe ist es nun, die energetischen Prozesse zu bestimmen und zu beschreiben, welche sich hinter diesen kinetischen Veränderungen während der martensitischen Hinumwandlung verbergen.

Das elastische Wechselwirken zwischen einzelnen Martensitpolydomänen führt zur Veränderung der elastischen Energie des Zweiphasensystems und deren Umverteilung in einzelnen Phasen. Da die elastische Energie an den Grenzen konzentriert ist, wird ferner die Entwicklung der Anzahl dieser Grenzen während der Hinumwandlung durch die Martensitphasenfraction $z(T)$, statt durch die Anzahl von einzelnen Polydomänen beschrieben und analysiert.

Bildung von komplexen aus zusammengewachsenen Martensitpolydomänen bzw. deren verschiedenen Orientierungsvarianten bestehenden Konglomeraten als Wirkungsergebnis des morphologischen Akkommodationsmechanismus führt zur paarweisen Annihilation der $A^P M^P$ -Phasengrenzen mit Entstehung von einzelnen innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen. Dieser durch das elastische Wechselwirken der einzelnen Martensitpolydomänen getriebene Verwandlungsprozess kann als Koaleszenz von Martensitpolydomänen betrachtet und qualitativ durch einen empirisch eingeführten Koaleszenzwahrscheinlichkeitsfaktor ähnlich wie bei der spinodalen Zersetzung [30] oder bei der kohärenten Ausscheidung [38] beschrieben werden:

$$\phi_c = z \cdot (1 - z). \quad (3.2.8)$$

Der Unterschied zur Blasenkoaleszenz besteht darin, dass eine innenmartensitische $M^P M^P$ -Domänengrenze zwischen zwei zusammengewachsenen Martensitpolydomänen be-

stehen bleibt und ihren Beitrag zu der freien Energie der Martensitphase leistet. Der Energiegewinn für das ganze Zweiphasensystem:

$$\Delta U_{el}^{A'M^P} = U_{el}^{A'M^P} - U_{el}^{M^P M^P} > 0 \quad (3.2.9)$$

wird allein dadurch gewährleistet, dass nur eine innenmartensitische $M^P M^P$ -Domänengrenze anstelle von zwei $A'M^P$ -Phasengrenzen entsteht. Die elastische Energie $U_{el}^{A'+M^P}$ des Zweiphasensystems wird dadurch mindestens halbiert. Die gewonnene Energie (3.2.9) wird als akustische Emission dissipiert (§4.1) und trägt den Hauptanteil zu ihrer Intensität bei.

Der morphologische Akkommodationsmechanismus reduziert außerdem die elastischen Spannungen an den $M^P M^P$ -Domänengrenzen auch wegen deren besseren Kompatibilität miteinander. Dies schaltet den für die Anpassung der martensitischen Verformung zu Spannungsfeldern der Umgebung verantwortlichen strukturellen Akkommodationsmechanismus wieder ein und führt zu Reduzierung der Stapelfehlerdichte innerhalb der einzelnen zusammengewachsenen Martensitpolydomänen.

Die Energie dieser Martensitpolydomänen wird dadurch auf eine bestimmte Anzahl von Energiequanten (3.1.2) verringert und die Gleichgewichtstemperatur $T_0'(z)$ steigt (**Abb. 1 b**). Die innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen erhöhen gleichzeitig die elastische Energie der Martensitphase und senken die lokale Gleichgewichtstemperatur T_0' . Die gesamte elastische Energie des Zweiphasensystems sinkt in allen Fällen, sodass die Fortsetzung der Hinumwandlung weniger Unterkühlung bedarf und sich die Steigung $\frac{dz(T)}{dT}$ der Umwandlungstrajektorie $z(T)$ erhöht.

Die Anzahl von $A'M^P$ -Phasengrenzen während der Hinumwandlung ($0 \leq z \leq 1$) kann durch die experimentell messbaren Variablen $N_{M_f}^{M^P}$, die Anzahl von zusammengewachsenen Martensitpolydomänen am Ende der Hinumwandlung in martensitischem Zustand ($T = M_f$), und $z(T)$ beschrieben werden:

$$N^{A'M^P}(z) = 2N_{M_f}^{M^P} \cdot \phi_c(z). \quad (3.2.10)$$

Der Faktor “2“ in (3.2.10) verweist nur darauf, dass jede Martensitpolydomäne in ihrer Lamellen- oder Plattenform zwei $A'M^P$ -Phasengrenzen bildet, die bei der Polydomänenkoaleszenz annihilieren.

Die Entwicklung der elastischen Energie von $A'M^P$ -Phasengrenzen wird dementsprechend durch Veränderung deren Anzahl (3.2.10) bestimmt:

$$U_{el}^{A'M^P}(z) = \bar{u}_{el}^{M^P} \cdot 2N_{M_f}^{M^P} \cdot \phi_c(z) \equiv 2K_{el} \cdot z(1-z). \quad (3.2.11)$$

Die Anzahl von innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen hängt naturgemäß mit der Anzahl von $A'M^P$ -Phasengrenzen folgendermaßen zusammen:

$$N^{M^P M^P}(z) = N_{M_f}^{M^P} \cdot [z - \phi_c(z)] = N_{M_f}^{M^P} \cdot z^2 \quad (3.2.12)$$

und bestimmt die Entwicklung der elastischen Energie innerhalb der Martensitphase:

$$U_{el}^{M^P M^P}(z) = \bar{u}_{el}^{M^P} \cdot N_{M_f}^{M^P} \cdot z^2 \equiv K_{el} \cdot z^2(T). \quad (3.2.13)$$

Die Beiträge der elastischen Energie von $A'M^P$ -Phasengrenzen und innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen zu der elastischen Energie U_{el} des gesamten Zweiphasensystems im Bereich $0 \leq z \leq 1$ können dann auf die traditionelle Weise durch die Phasenfraktionen des Martensits z und des Austenits $(1-z)$ dargestellt werden:

$$U_{el}(z) = U_{el}^{A'M^P} \cdot (1-z) + U_{el}^{M^P M^P} \cdot z = 2K_{el} \cdot z(1-z)^2 + K_{el} \cdot z^3. \quad (3.2.14)$$

In der normalisierten Form:

$$\frac{U_{el}(z)}{K_{el}} = (2z - 4z^2 + 3z^3) \quad (3.2.15)$$

kann die Funktion $u(z) = (2z - 4z^2 + 3z^3)$ leicht analysiert und graphisch einschließlich

ihrer einzelnen Terme $u(z) = z \cdot (1 - z)$ und $u(z) = z^2$ dargestellt werden (**Abb. 5 a**).

Es ist zu sehen, dass die elastische Energie der $A'M^P$ -Phasengrenzen bzw. die Anzahl der $A'M^P$ -Phasengrenzen (*Funktion* $u(z) = z \cdot (1 - z)$) ihr Maximum bei $z = 0.5$ erreicht und am Ende der Umwandlung wegen der Koaleszenz nicht mehr präsent ist. Die elastische Energie bzw. die Anzahl der innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen (*Funktion* $u(z) = z^2$) steigt während dessen parabolisch an. Die Entwicklung der gesamten elastischen Energie von allen Grenzen und deren Wechselwirken wird durch eine sinusförmige Kurve mit einem Maximum bei $z = 0.16$ und einem Minimum bei $z = 0.74$ dargestellt.

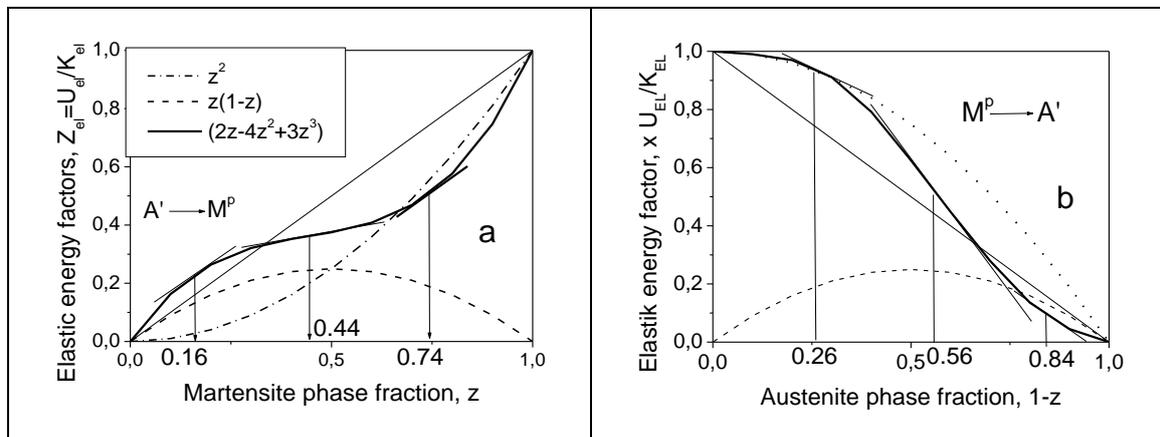


Abb. 5. Veränderungen der Energiefaktoren $u(z) = z \cdot (1 - z)$ (*gestrichelte Linie*), $u(z) = z^2$ (*gepunktete Halbparabel*) und $u(z) = (2z - 4z^2 + 3z^3)$ (*durchgezogene Linie*) während der Hin- (**a**) und der Rückumwandlung (**b**).

So eine komplizierte Entwicklung der elastischen Energie während der Hinumwandlung ist vor allem auf das komplexe Zusammenspiel von zwei Akkommodationsmechanismen zurückzuführen. Die Akkommodation an sich bedeutet Anpassung von zwei Phasen mit unterschiedlichen Kristallgittern aneinander zwecks Reduzierung der mechanischen Grenzspannungen und somit der Minimierung der freien Energie des Zweiphasensystems. Die strukturelle Akkommodation (*Akkommodationsgrad* k_a^I) reduziert zunächst diese Spannungen durch Stapelfehlerbildung [111] in den elastischen Bereich unter die plastische Fließgrenze $\sigma < \sigma_y$.

Die morphologische Akkommodation (Akkommodationsgrad k_a^{II}) reduziert diese elastischen Spannungen und somit die elastische Energie des Zweiphasensystems zusätzlich. Dies beeinflusst dabei auch die Akkommodationsgrad k_a^I , sodass der resultierende dilatometrisch (§4.4.3) ermittelte Akkommodationsgrad $0 \leq k_a \leq 1$ nicht als eine einfache Summe der beiden Akkommodationsgrade, sondern als eine Summe, z. B. von wechselwirkenden Termen dargestellt werden soll:

$$k_a = k_a^I + k_a^{II} + k_a^I \cdot k_a^{II}. \quad (3.2.16)$$

Da die martensitische Rückumwandlung in FGL in einer exakt umgekehrten Reihenfolge stattfindet [6], spalten sich die letztgebildeten innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen beim Erwärmen über die $A_s' \geq T_0'$ -Temperatur als die ersten in zwei $A' M^P$ -Phasengrenzen mit Anstieg der elastischen Energie des Zweiphasensystems, was immer weitere Überhitzung erfordert. Das Spalten einer $M^P M^P$ -Domänengrenze in zwei $A' M^P$ -Phasengrenzen ist übrigens als die bisher nicht näher definierte Keimbildung des Austenits innerhalb der Martensitphase während der martensitischen Rückumwandlung zu verstehen. Mit dieser Begründung kann die Entwicklung der elastischen Energie während der Rückumwandlung wie die für die Hinumwandlung ermittelte, aber relativ der Diagonale $U_{el}(z)/K_{el} = z$ gespiegelte Linie vorgestellt werden (**Abb. 5 b**).

Die komplette freie Energie $F^{A'+M^P}$ des Zweiphasensystems ist nun durch die dreigliedrige Wechselwirkungsenergie U_{el} ergänzt:

$$F^{A'+M^P}(z) = F^{A'}(1-z) + F^{M^P} \cdot z + U_{el} \quad (3.2.17)$$

oder:

$$F^{A'+M^P}(z) = F_0^{A'} - (\Delta U^{A'M^P} - T \cdot \Delta S^{A'M^P}) \cdot z + K_{el} \cdot (2z - 4z^2 + 3z^3). \quad (3.2.18)$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{dF^{A'+M^P}}{dz} = -\Delta U^{A'M^P} + T \cdot \Delta S^{A'M^P} + 2K_{el} - 8K_{el} \cdot z + 9K_{el} \cdot z^2 = 0 \quad (3.2.19)$$

kann man nach der Lösung der quadratischen Gleichung, erstens die Umwandlungstrajektorie als eine analytische Funktion $z(T)$ bestimmen und, zweitens die extremen $z(T)$ -Werte berechnen, die aber leichter graphisch (**Abb. 5 a**) zu bestimmen sind: $z_1 = 0.16$ und $z_2 = 0.74$.

Die zweite Ableitung:

$$\frac{d^2F^{A'+M^P}}{dz^2} = K_{el} \cdot (18z - 8) \quad (3.2.20)$$

zeigt, dass $z_1 = 0.16$ einem Maximum $\frac{d^2F^{A'M^P}}{dz^2} = -5,12 < 0$ und $z_2 = 0.74$ einem

Minimum $\frac{d^2F^{A'+M^P}}{dz^2} = 5.32 > 0$ der elastischen Energie entsprechen. Die $A'M^P$

-Phasengrenzen und innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen befinden sich also bei $z_1 = 0.16$ in einem instabilen, bei $z_2 = 0.74$ in einem stabilen und bei $z_3 = 0.44$ in einem indifferenten Gleichgewicht.

Im Thermoelastizitätsmodell bedeutet die Bedingung des thermoelastischen Gleichgewichts (3.2.19), dass die Summe aller treibenden Kräfte gleich Null ist:

$$\frac{dF^{A'+M^P}}{dz} = f_{ch} + f_{nch} + f_{dis} = 0, \quad (3.2.21)$$

wobei f_{ch} als chemische, f_{nch} als nicht-chemische und f_{dis} als dissipative treibende Kräfte bezeichnet werden [113]. Aus dem Vergleich der Gleichungen (3.2.19) und (3.2.21) können diese treibenden Kräfte dann folgendermaßen interpretiert werden:

$$f_{ch} = -\Delta F^{A'M^P}, \quad f_{nch} + f_{dis} = 2K_{el} + K_{el} \cdot (8z - 9z^2). \quad (3.2.22)$$

Die nicht-chemischen und die dissipativen treibenden Kräfte lassen sich im CODEM voneinander nicht trennen, denn es handelt sich um Veränderungen derselben elastischen Energie, die während der Umwandlung sowohl produziert als auch dissipiert wird.

Die Stabilitätsbedingung für das thermoelastische Gleichgewicht (3.2.20) ist nur für $z > \frac{4}{9}$, also nur für die zweite Hälfte der Hinumwandlung erfüllt. Im Bereich $0 < z < 0,44$ ist das Zweiphasensystem instabil (**Abb. 5 a**).

Aus (3.2.19) ergeben sich die Lösungen $z_1 = 0.16$ und $z_2 = 0.74$, die dem Maximum und dem Minimum der Funktion $u(z) = (2z - 4z^2 + 3z^3)$ entsprechen. Zwischen diesen zwei Extrema findet schnelle Zunahme der Phasenfraktion des Martensits mit einer nahezu linearen Steigung der Umwandlungstrajektorie $z(T)$ statt. Lineare Extrapolation zu $z = 0$ und zu $z = 1$ dieses Bereichs des schnellen Wachstums wird eben zur Bestimmung der charakteristischen Umwandlungstemperaturen verwendet, was den Sinn dieser extrapolierten Umwandlungstemperaturen verdeutlicht.

Im Bereich der Instabilität $0 < z < 0,16$ ($M_s < T < M_s'$) findet beschleunigte Zunahme der Martensitphasenfraktion durch die Keimbildung von kleinen Martensitpolydomänen mit einem großen Oberflächen-Volumen-Verhältnis statt. In einem meistens sehr ausgedehnten Bereich $0,74 < z < 1$ ($M_f' < T < M_f$), wo die steigende elastische Energie der Martensitphase die gesamte Energie des Zweiphasensystems dominiert, wird die Zunahme der Phasenfraktion des Martensits $z(T)$ abgebremst.

Auf welche Art und Weise beeinflusst jeder der drei Beiträge der elastischen Energie in (3.2.18) ebenso wie ihre kombinierte Einwirkung die lokale Gleichge-

wichtstemperatur $T_0'(z)$ während der martensitischen Umwandlung ist nicht direkt zu berechnen. Im Allgemeinen gilt es, wie oben bereits diskutiert wurde, dass die Steigung $\frac{dT_0'(z)}{dz}$ der Gleichgewichtstemperaturtrajektorie innerhalb der Hystereseschleife im Unterschied zur Steigung $\frac{dz(T)}{dT}$ der Umwandlungstrajektorie nicht durch Energieveränderung des Zweiphasensystems als des Ganzen, sondern nur durch relative Energieveränderung der Martensitphase (**Abb. 1 b**) verursacht wird.

Kompensieren sich die Energiebeiträge $\Delta U_{el}^{M^P}(z) = \Delta U_{sf}^{M^P}(z)$ von innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen $\Delta U_{el}^{M^P M^P}(z) = K_{el} \cdot z^2$ und von Veränderungen der Stapelfehlerdichte durch Veränderung des Schubspannungsumfelds in Umgebung von einzelnen Martensitpolydomänen bei deren Koaleszenz $\Delta U_{sf}^{M^P} = \gamma \cdot \Delta v_{sf} \cdot V \cdot z$, wobei $V \cdot z = V^{M^P}$ das Volumen der FGL-Probe ist, wird die Gleichgewichtstemperaturtrajektorie $T_0' = 2K_{el} / \Delta S^{A'M^P}$ zur senkrechten Linie. Das ist der Fall für den Wachstumsabschnitt $0.16 < z < 0.44$.

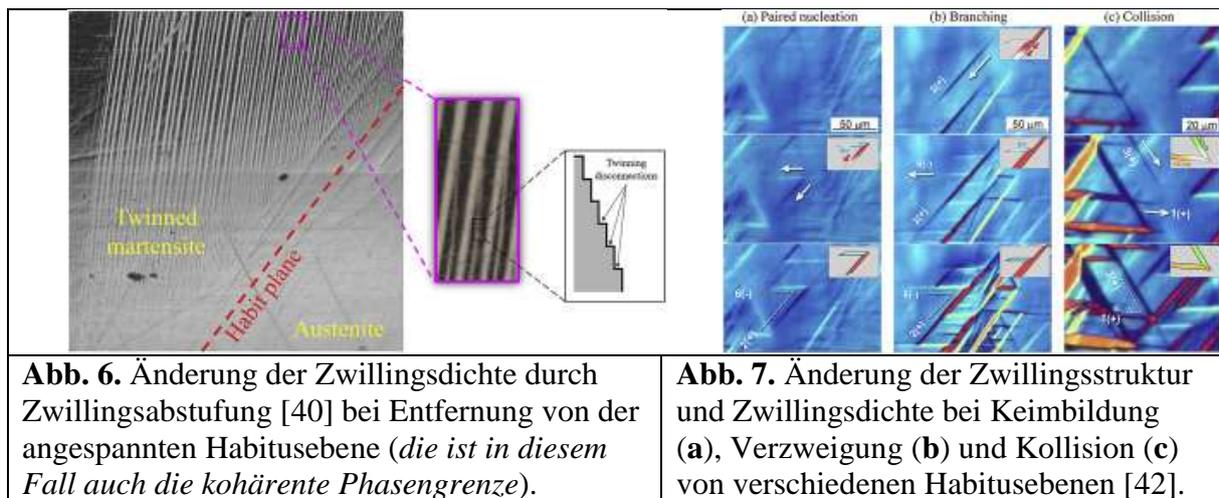
Eine negative Steigung $\frac{dT_0'(z)}{dz} < 0$ ist der Vergrößerung der freien Energie der Martensitphase $\Delta U_{el}^{M^P M^P}(z) > \Delta U_{sf}^{M^P}(z)$ durch intensive Vermehrung der innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen zuzuschreiben. Der Fall tritt bei $z \geq 0.44$ auf, wo der Term $U_{el}^{M^P M^P}(z) = K_{el} \cdot z^2$ (**Abb. 5a**) dominiert. Eine positive Steigung $\frac{dT_0'(z)}{dz} > 0$ setzt in dem Fall ein, wenn

$\Delta U_{el}^{M^P M^P}(z) < \Delta U_{sf}^{M^P}(z)$. Das Verhältnis $\frac{\Delta U_{el}^{M^P M^P}(z)}{\Delta U_{sf}^{M^P}(z)}$ hängt stark mit den

Hystereseeigenschaften (*Hysteresebreite, Steigung der Umwandlungstrajektorien*), also mit kristallographischen, morphologischen und thermodynamischen Umwandlungsparametern zusammen.

3.2.3 Die Rolle von Habitusebenen und Orientierungsbeziehungen

Die Dichte der elastischen Energie von einzelnen kohärenten $A^P M^P$ -Phasengrenzen wird durch die elastischen Spannungen an denen bestimmt, die von Orientierungsbeziehungen zwischen Austenit- und Martensitkristallgittern abhängen [39-42] und sich vor allem an den Spitzen von keilförmigen Martensitpolydomänen konzentrieren (*Abb. 8 d*).



Diese Spannungen werden durch Zwillingsbildung in Martensitpolydomänen abgebaut. Die strukturelle Akkommodation hat eine Umverteilung der elastischen Energie zwischen den beiden Phasen – Senkung der elastischen Energie des Austenits, Erhöhung der elastischen Energie des Martensits und dadurch Senkung der lokalen Gleichgewichtstemperatur T_0' zur Folge. Die Energieerhöhung des Martensits ist umso größer, je höher die Zwillingsdichte im Feld der Innenspannungen ist. Die Übergangszonen zwischen verschiedenen Zwillingsdichten werden durch

Zwillingsabstufung gebildet (**Abb. 6**), was eine zusätzliche Energieerhöhung der Martensitphase verursacht.

Kompatibilität der Verbindungsebenen während der Keimbildung, des Wachstums und der Koaleszenz von verschiedenen Martensitpolydomänen beeinflusst Veränderungen der Zwillingsstruktur und -dichte ebenso stark (**Abb. 7 a-c**). Je größer die auf die Habitusebene wirkenden Zerrkräfte und Drehmomente sind, desto weiter sind Millersche Indizes (hkl) der Habitusebene von ihren rationalen Zahlen entfernt. Die Rationalität der Indizes von Habitusebenen hängt mit Symmetrieverhältnissen zwischen den Kristallgittern der beiden Phasen zusammen, wie es in §2.1.2 bereits diskutiert wurde.

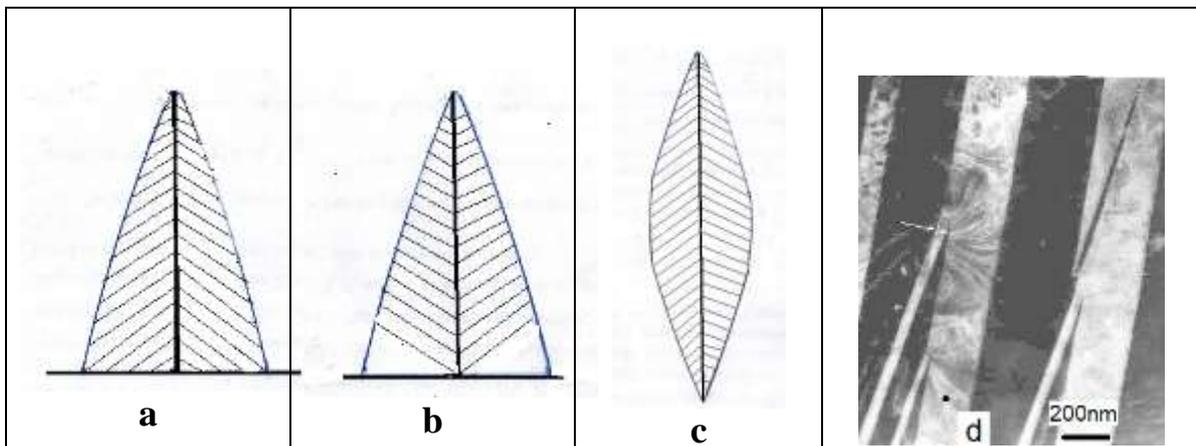


Abb. 8. Zwillingsubstruktur: **a** – das Λ - und **b** – das V-förmige Zwillingsgefüge in keilförmigen und **c**- in linsenförmigen Martensitpolydomänen. Typischer Moiré-Kontrast im TEM- Bild an der Spitze einer Martensitpolydomäne in einem $Cu - Al - Zn$ -Einkristall wegen hoher Konzentration von elastischen Spannungen (**d**).

Die aus den Symmetrieelementen des niedrigsymmetrischen Martensitgitters bestehende Symmetriegruppe ist für die meisten nicht Fe -Basis-FGL eine Untergruppe der aus den Symmetrieelementen des hochsymmetrischen Austenitgitters bestehenden Symmetriehauptgruppe. Das ist die Voraussetzung für die analytische stete Form der Funktion der freien Energie $F(\eta)$ von einem Ordnungsparameter (wie z. B. der Gitterschervektor $\eta \equiv \bar{e}$ in Abbildung 3).

Folglich, je mehr von Symmetrieelementen der Symmetriehauptgruppe die Symmetrieuntergruppe des Martensitkristallgitters enthält, desto näher zu rationalen Zahlen sind die Indizes der Habitusebene [44, 45], umso kleiner ist die Spannung an der Habitusebene (*kleinere elastische Energie von Phasengrenzen*), und desto schmaler ist die thermische Hysterese einer entsprechenden martensitischen Umwandlung [46]. Diese Spannung ist dementsprechend minimal an einer invarianten Habitusebene. So sollen die Umwandlungen mit invarianten Habitus-ebenen die schmalsten Hystereseschleifen aufweisen.

Eine angespannte Habitusebene wird durch die Zwillingsbildung als invariante sekundäre Gitterscherverformung (**Abb. 6 und Abb. 7 a-c**) entlastet. Folglich, je kleiner die Spannung an der Habitusebene ist, desto kleiner sind die Zwillingsdichte und die elastische Energie der Martensitphase und desto höher sind die Umwandlungstemperaturen.

Theoretisch gesehen [47] sind die Λ - (**Abb. 8 a**) und V-förmigen (**Abb. 8 b**) Zwillingsgefüge energetisch äquivalent. Experimentell wird jedoch immer nur das Λ -förmige und nie V-förmige Zwillingsgefüge beobachtet. Es liegt daran, dass jede der Zwillingscherungen an der Habitusebene beginnt, um diese zu entlasten, und an einer freien Grenzfläche (*Phasen-, Korn-, Blockgrenze*) enden soll. Deswegen scheint das V-Gefüge in Abbildung 8 b mit zwillingsfreien unteren Ecken auch energetisch wenig sinnvoll zu sein. In einer linsenförmigen Polydomäne (**Abb. 8 c**) ist diese Frage offensichtlich irrelevant.

3.2.4 Komplexität der Wechselwirkungen während der Umwandlung

All diese Betrachtungen weisen darauf hin, dass die martensitischen Hin- und Rückumwandlungen von mehreren zusammen- und wechselwirkenden und nicht unbedingt den gleichen Prozessen begleitet werden. Diese Prozesse beeinflussen auf verschiedene Weise sowohl die Umwandlungstrajektorien $z^{A'M^P}(T)$ und $z^{M^P A'}(T)$ als auch die Gleichgewichtstemperaturtrajektorie $T_0'(z)$ während der Hin- und Rückumwandlungen.

Deswegen sind die meisten experimentell ermittelten Hystereseschleifen asymmetrisch. Die elastischen Spannungen von $A'M^P$ -Phasengrenzen führen zur athermen Kinetik mit negativer Steigung $\frac{dz(T)}{dT} < 0$ der Umwandlungstrajektorien $z(T)$, ohne die lokale Gleichgewichtstemperatur dabei zu beeinflussen. Die elastischen Spannungen von innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen bestimmen dagegen die Lage und die Form der Gleichgewichtstemperaturtrajektorien $\frac{dT_0'}{dz}$ maßgeblich.

Die innenmartensitischen $M^P M^P$ -Domänengrenzen in den aus verschiedenen Orientierungsvarianten von Martensitpolydomänen zusammengewachsenen (*immer im Verhältnis $N^{M^P M^P} = 2N^{A'M^P}$*) Konglomeraten erhöhen die freie Energie der Martensitphase und senken somit die lokale Gleichgewichtstemperatur $\frac{dT_0'(z)}{dz} < 0$. Eine mögliche negative Veränderung der Stapelfehlerdichte $\frac{d\nu_{sf}(z)}{dz} < 0$ in dynamischem Feld der Innenspannungen erhöht die lokale

Gleichgewichtstemperatur $\frac{dT_0'(z)}{dz} > 0$, während ihre positive Veränderung

$\frac{dv_{sf}(z)}{dz} > 0$ zu deren negativen Steigung $\frac{dT_0'(z)}{dz} < 0$ führt.

Betrachtung von Umverteilungsprozessen der elastischen Energie durch Veränderungen der Substruktur des Martensits impliziert verschiedene strukturell-energetische Martensitzustände während der Umwandlung. Dies bedeutet, schlicht ausgedrückt, dass der Martensit am Ende der Hinumwandlung $M_1^P \equiv M^P(z=1)$ seiner Substruktur (*Makrosymmetrie*) und Energie nach nicht dem Martensit am Anfang der Umwandlung $M_0^P \equiv M^P(z=0)$ gleich ist.

Demzufolge sind auch die Gleichgewichtsbedingungen und somit die Gleichgewichtstemperatur zwischen dem Martensit M_1^P und dem metastabilen Austenit A' bei der Rückumwandlung andere als die zwischen dem Martensit M_0^P und dem metastabilen Austenit A' bei der Hinumwandlung. Dies rechtfertigt die Spaltung der Gleichgewichtstemperaturtrajektorie $T_0'(z)$ in zwei Trajektorien $T_0^{A'M_0^P}'(z) \equiv M_s(z_i)$ für die Hinumwandlung und $T_0^{M_1^PA'}(z) \equiv A_s(z_i)$ für die Rückumwandlung, wobei i die Nummer des partiellen Zyklus ist. Die beiden Trajektorien weisen ihr eigenes Verhalten relativ der Phasenfraktion des Martensits auf und bilden eine innere Schleife der latenten Hysterese. Die Fläche der latenten Hysterese entspricht der Energiedifferenz:

$$\Delta F_{el} = \left[T_0^{M_1^PA'}(z) - T_0^{A'M_0^P}(z) \right] \cdot \Delta S^{A'M^P} = w_D^l(z) \quad (3.2.23)$$

bzw. der durch Umverteilung der elastischen Energie zwischen den beiden Phasen gewonnenen und als akustische Emission dissipierten Energie $w_D^l(z)$.

Aufgrund solcher komplexen Sachverhalte ist es schwierig irgendwelche theoretischen Aussagen über die Form der Hystereseschleife einer konkreten martensitischen Umwandlung und Veränderungen der lokalen Gleichgewichtstemperatur $T_0'(z)$ während der Umwandlung zu machen. Es ist dagegen durchaus möglich, die Lage (*die Gleichgewichts- und Umwandlungstemperaturen*) und die Breite von Hystereseschleifen mithilfe von vielfältigen Messverfahren experimentell zu ermitteln sowie durch Zulegieren und thermomechanische Behandlung, die auf Materialkonstanten wie die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie einwirkt, gezielt zu steuern.

4 Experimentelle Messverfahren für FGL-Untersuchungen

Die martensitischen Umwandlungen von FGL werden durch Änderungen von vielen Eigenschaften, wie z. B. die Gitterparameter, der spezifische elektrische Widerstand, die Entropie begleitet, die im Martensit und im Austenit unterschiedlich sind. Dies ermöglicht die Änderungen in diversen experimentellen Messverfahren zu registrieren und zu untersuchen. Darüber hinaus verursachen die oben diskutierten Begleitprozesse wie Keimbildung des Martensits, Entstehung und Annihilation von Phasengrenzen, Bildung von Domänengrenzen als morphologische Akkommodation und deren Spaltung als Keimbildung des Austenits, Entstehung und Umverteilung von Stapelfehlern als strukturelle Akkommodation die Dissipation bzw. Ausstrahlung der elastischen Energie, welche experimentell ebenfalls registriert und analysiert wird.

4.1 Akustische Emission

4.1.1 AE-Messverfahren

Eines von solchen Messverfahren ist Registrierung der akustischen Emission (AE). AE-Messverfahren wird seit 1960er Jahren als eine zerstörungsfreie Prüfungsmethode für die Entstehung und Entwicklung von Rissen in Werkstoffen erfolgreich verwendet [114], basierend auf den Messungen der diese Prozesse begleitenden elastischen Wellen. Es dauerte nicht so lange, bis diese Methode ihre Verwendung auch bei Untersuchungen von martensitischen Umwandlungen fand, denn die Keimbildung und das Wachstum eines Martensitkristalls ähneln sich komplett denen eines Risses.

In dem AE-Messverfahren werden die elastischen Impulse in einem an die polierte Probenoberfläche angebrachten piezoelektrischen Quarz-Sensor mit einer Resonanzfrequenz von 400 kHz verkehrt zu einem Ultraschallwandler in elektri-

sche Impulse umgewandelt. Die elektrischen Impulse werden elektronisch verstärkt und in Abhängigkeit von der Temperatur oder von der externen mechanischen Spannung registriert. So wird die während der martensitischen Umwandlungen freigesetzte, dissipierte elastische Energie (3.2.9) als akustische Emission bei Veränderungen der intensiven Parameter (*Temperatur, Spannung*) abgestrahlt und registriert.

Die AE-Intensität $I_{AE}(T)$ wird durch die Anzahl der Impulse $N_{AE}(T)$ im Scanbereich $M_f' \div A_f'$ mit einer konstanten Scangeschwindigkeit $\dot{T} = const$ und

durch den freigegebenen dissipierten Anteil $\frac{U_d}{U_{el}}$ der an den $A'M^P$ -Phasengrenzen

gespeicherten elastischen Energie $U_{el}^{A'M^P}$ (3.2.3) bestimmt:

$$I_{AE} \left[imp \cdot s^{-1} \right] \propto N_{AE}(T) \cdot \frac{U_d}{U_{el}} \cdot \frac{\dot{T}}{A_f' - M_f'} \quad (4.1.1)$$

Die AE-Intensität der experimentell ermittelten AE-Messkurven (*Abb. 9 a-c*) liegt im Bereich von $(10^3 \div 10^4) imp \cdot s^{-1}$.

4.1.2 AE- Messkurven und deren Analyse

Die AE-Hauptquellen während der martensitischen Umwandlungen von FGL sind wie bereits oben diskutiert auf die Entstehung von $A'M^P$ -Phasengrenzen und $M^P M^P$ -Domänengrenzen sowie auf deren Annihilation und Spaltung zurückzuführen. Der Beitrag der Reibung dieser beweglichen Grenzen an diversen Strukturdefekten zur AE-Intensität soll im Vergleich zu zwei ersten AE-Quellen vernachlässigend sein. Demzufolge hängt die Anzahl N_{AE} von AE-Impulsen in (4.1.1) direkt mit der Anzahl von $A'M^P$ -Phasengrenzen in Abhängigkeit von der Martensitphasenfraction z (3.2.10) zusammen:

$$N_{AE} \approx N^{A'M^P} = 2N_{M_f}^{M^P} \cdot z(1-z). \quad (4.1.2)$$

Die Messkurven $I_{AE}(T)$ weisen rein diskrete (**Abb. 9 c1**) oder überwiegend kontinuierliche mit einem Maximum (**Abb. 9 a1, c2**) sowie gemischte (**Abb. 9 b**) Arten in verschiedenen FGL bei verschiedenen martensitischen Umwandlungen auf.

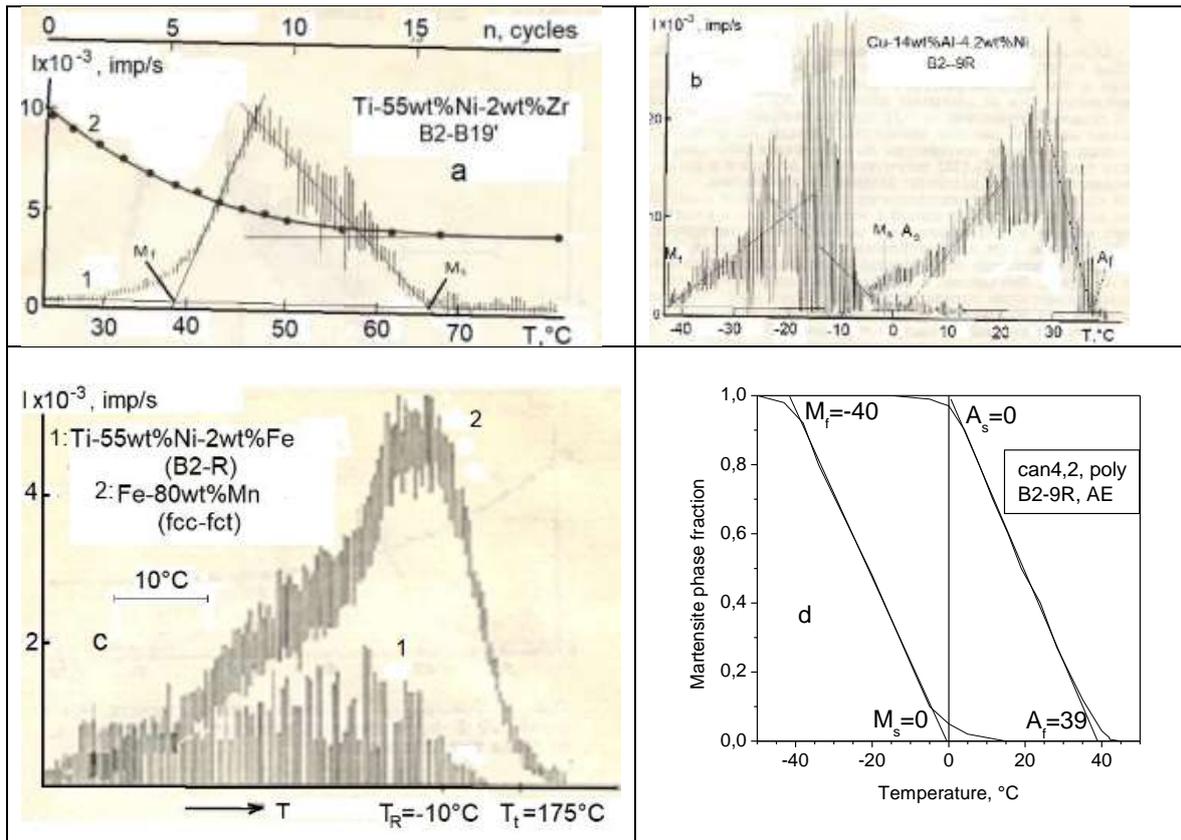


Abb. 9. AE-Messkurven von polykristallinen FGL mit diversen martensitischen Umwandlungen [48]: **a** – $Ti-55wt\%Ni-2wt\%Zr$ ($B2 \rightarrow B19'$, Linie 1) und die Abhängigkeit der AE-Intensität I_{AE} von der Anzahl n der Thermozyklen (Linie 2), **b** – $Cu-14wt\%Al-4.2wt\%Ni$ ($B2 \leftrightarrow 9R$), **c** – 1: $Ti-55wt\%Ni-2wt\%Fe$ ($B2 \rightarrow R$), 2: Einkristall $Fe-80wt\%Mn$ ($fcc \rightarrow fct$) [49].

In der $Ti-55wt\%Ni-2wt\%Zr$ -FGL wurde die Martensitstabilisierung durch Zyklen der thermoinduzierten $B2 \leftrightarrow B19'$ -Martensitumwandlungen festgestellt, wie es Senkung der AE-Intensität in den ersten $10 \div 15$ Thermozyklen zeigt (**Abb.**

9 a2). Der Intensitätsabfall mit der Anzahl i von Thermozyklen weist einen exponentiellen Charakter auf:

$$I_{AE}(i) = I_0 \cdot e^{-ki}, \quad (4.1.3)$$

wobei k ein experimentell zu bestimmender Koeffizient ist.

Die charakteristischen Umwandlungstemperaturen können auch im AE-Messverfahren durch die Extrapolation von linearen Abschnitten der kontinuierlichen AE-Messkurven um das Maximum herum zu $z = 0$ (M_s, A_f) und zu $z = 1$ (M_f, A_s) bestimmt werden (**Abb. 9 b**). Da das AE-Messverfahren sehr empfindlich zu einzelnen akustischen Signalen ist, werden die ersten, offensichtlich mit der Bildung von einzelnen Martensitkeimen verbundenen AE-Impulse bei Temperaturen $M_s' \approx M_s + (10 \div 20)^\circ C$ registriert (**Abb. 9 a, b**). Bei diskreten AE-Messkurven sollen diese Temperaturen als Umwandlungsstarttemperaturen angenommen werden.

Mit diesen Eckdaten und den Koordinaten von Maxima:

$$z_{\max}^{A'M^P} = \frac{M_s - T_{\max}}{M_s - M_f} \quad \text{bzw.} \quad 1 - z_{\max}^{M^P A'} = \frac{T_{\max} - A_s}{A_f - A_s}, \quad (4.1.4)$$

kann man aus kontinuierlichen AE-Messkurven die Hystereseschleifen, wenn auch etwas schematisch konstruieren (**Abb. 9 d** zur **Abb. 9 b**).

Die bei der gleichen Scangeschwindigkeit festgestellten Unterschiede im Charakter von AE-Messkurven lassen einige Rückschlüsse über die Morphologie der Martensitphase ziehen. Da es davon auszugehen ist, dass die meisten AE-Impulse innerhalb des Umwandlungstemperaturbereichs $M_s \div M_f$ durch die Koaleszenz von Martensitpolydomänen entstehen, kann man behaupten, dass die starken diskreten AE-Signale (**Abb. 9 b** und **Abb. 9 c2**) durch die Koaleszenz von wenigen

großen Martensitpolydomänen verursacht werden, während die kontinuierlichen AE-Messkurven auf die Koaleszenz von vielen kleineren Martensitpolydomänen hinweisen.

Diskrete AE-Messkurven können außerdem durch die elastische Wechselwirkung von Martensitpolydomänen mit Korngrenzen bzw. Probenrändern entstehen, was als eine Art des morphologischen Akkommodationsmechanismus betrachtet werden kann. In einer keilförmigen Martensitpolydomäne (*Abb. 8 a*) konzentrieren sich die Schubspannungen an der Spitze des Martensitkeils und verstärken diese Wechselwirkung drastisch, sodass Martensitkeile mit deren Spitzen, durch die Spiegelkräfte getrieben, die Korn- bzw. Probengrenzen schnell erreichen und sich in Martensitlamellen mit planparallelen Seiten verwandeln. Dabei wird die an den Keilspitzen gespeicherte elastische Energie freigegeben und als AE ausgestrahlt.

Die Diskontinuität der $I_{AE}(T)$ -Messkurven hängt mit der Anzahl von AE-Impulsen N_{AE} , mit der Geschwindigkeit $\dot{N}_{AE} \left[\text{imp} \cdot \text{s}^{-1} \right]$ deren Entstehung [109], mit der AE-Impulsdauer $\tau_{imp} [s]$ und mit der Scangeschwindigkeit $\dot{T} \left[\text{K} \cdot \text{s}^{-1} \right]$ zusammen. Überlappen sich mehrere AE-Impulse mit größerer Dauer, wird die $I_{AE}(T)$ -Messkurve kontinuierlich. Im AE-Messverfahren wird die von einzelnen Quellen freigegebene dissipierte elastische Energie $\frac{dU_{el}}{dt} \left[\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \right]$ als einzelne AE-Impulse registriert.

Die ersten diskreten AE-Quellen während der martensitischen Umwandlungen sind die nach dem Erreichen ihrer kritischen Größe explosiv entstehenden Martensitkeime [110]. Diese werden entweder als einzelne Impulse oder als kontinuierliche Messkurven (*Abb. 9 c1 oder 9 a1*) aufgenommen. Das Wachstum von

entstandenen Martensitpolydomänen durch Bewegung von partiellen Versetzungen produziert dagegen keine AE-Impulse bzw. wird höchstens als einen Geräuschhintergrund registriert.

Die Annihilation von $A^i M^P$ -Phasengrenzen bei der Koaleszenz von Martensitpolydomänen liefert den Hauptanteil der AE-Intensität. Je größer die koaleszierenden Martensitpolydomänen sind, desto größer ist die Intensität von einzelnen AE-Impulsen wie bei $B2 \rightarrow 9R$ -Umwandlung des $Cu - Al - Ni$ -Mehrkristalls im Bereich $0.1 < z < 0.4$ (**Abb. 9 b**). Die fraktale Struktur der Martensitphase [112] führt dazu, dass die AE-Intensität bei $z > 0.4$ durch die Koaleszenz von immer kleineren in Zwischenräumen entstandenen Martensitpolydomänen bestimmt wird, sodass die Messkurve immer mehr kontinuierlichen Charakter aufweist.

Angesicht des Zusammenhangs zwischen der AE-Quellengröße und der AE-Intensität könnte man einen morphologischen Faktor λ_m einführen:

$$\lambda_m[-] \equiv \frac{\Delta V^{M^P}}{V} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^{N_{M^P}^{M^f}} \left| V_i^{M^P} - \bar{V}^{M^P} \right|, \quad (4.1.5)$$

welcher die Abhängigkeit der AE-Intensität $I_{AE}(T) \propto \lambda_m$ von der Martensitpolydomänenengröße bzw. von der durchschnittlichen relativen

$\frac{\Delta V^{M^P}}{V}$ (V ist das

Volumen der Probe) Abweichung des Volumens einer i . Martensitpolydomäne

$V_i^{M^P}$ von dem Durchschnittsvolumen \bar{V}^{M^P} aller $N_{M^P}^{M^f}$ Martensitpolydomänen

in einer analytischen Form darstellt. So ein morphologischer Faktor diene

allerdings nicht einer theoretischen Beschreibung der Martensitmorphologie, sondern

hilft vielmehr der Interpretation von experimentellen AE-Messdaten hinsichtlich

der Morphologie von Quellen der elastischen Impulse.

Die durch die Koaleszenz verursachte Dissipation der elastischen Energie wird stets durch AE-Impulse begleitet, die den durch Reduzierung der Stapelfehlerdichte freigegebenen Energiequanten (§3.1.1) entsprechen. Die Reduzierung findet in einem sich verändernden Spannungsumfeld von koaleszierenden Martensitpolydomänen statt. So kann jeder Impuls mit großer Intensität nicht direkt einer morphologischen AE-Quelle zugeordnet werden. Er kann aus mehreren Impulsen von den oben beschriebenen AE-Quellen addiert werden. Der Morphologiefaktor λ_m (4.1.5) entspricht dadurch nur bedingt seinem morphologisch-strukturellen Sinn und Zweck.

Da im AE-Messverfahren keine besonderen Anforderungen an die AE-Proben außer ihrer ausreichenden Masse und eines sicheren Kontakts mit dem Quarz-Sensor gestellt werden, ist dieses für die Schnelltests von Umwandlungstemperaturen während des FGL-Schmelzens sehr gut geeignet und wird auch, basierend auf den in [48] präsentierten Untersuchungsergebnissen, an der Kiewer Politechnischen Universität z. B. erfolgreich praktisch verwendet, um die zur Zusammensetzung sehr sensiblen charakteristischen Umwandlungstemperaturen von FGL noch während der Herstellung zu bestimmen und präziser zu korrigieren.

4.2 Resistometrie

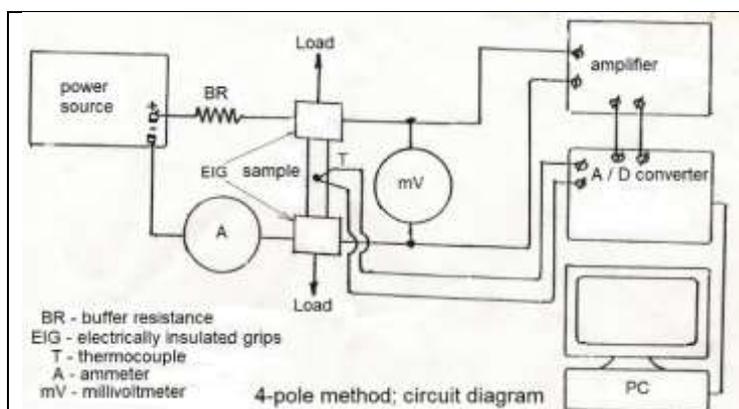
Bei den thermoinduzierten martensitischen Umwandlungen $z = z(T)|_{\sigma}$ werden die charakteristischen Temperaturen und somit die Parameter der thermischen Hysterese durch die Messungen einer der sich durch die Umwandlung verändernden Eigenschaften X in Abhängigkeit von der Temperatur $X = X(T)$ bestimmt. Eine der einfachsten und deswegen auch am häufigsten verwendeten Messmethoden ist die Resistometrie, die Messungen des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur oder bei den spannungsinduzierten Umwandlungen von der mechanischen Spannung.

4.2.1 Grundlagen der Resistometrie

Bei Widerstandsmessungen von FGL werden im Allgemeinen die Veränderungen der Leitfähigkeit einer FGL- Probe registriert. Dadurch werden auch indirekt die Informationen über deren Elektronenstruktur bzw. über ihre Veränderung geliefert, welche nicht nur durch eine Phasenumwandlung verursacht werden können.

Der spezifische elektrische Widerstand $\rho[\Omega \cdot m]$ von niedrigsymmetrischen Phasen ist normalerweise durch die steigende Elektron-Phonon-Wechselwirkung höher als der von hochsymmetrischen Phasen $\Delta\rho^{AM} = \rho^A - \rho^M < 0$, wie es auch die meisten Messungen bei martensitischen Umwandlungen von FGL zeigen. In intermetallischen Verbindungen können sich Fermi-Fläche und Brillouin-Zone bei Temperatursenkung wegen der thermischen Ausdehnung schneiden (§3.1.3), sodass sich die Fermi-Fläche und somit die Anzahl von freien Elektronen verringern. Dadurch steigt der elektrische Widerstand auch in einem schmalen Temperaturbereich, wo z. B. die martensitische $B2 \leftrightarrow R$ -Umwandlung stattfindet. Beim weiteren Abkühlen, im Bereich der $B2 + R \leftrightarrow B19'$ -Umwandlung, sinkt der elektrische Widerstand wieder.

Also, alle Veränderungen des elektrischen Widerstands können als Indikatoren von martensitischen Phasenumwandlungen dienen und gemessen werden, während eine präzise Messung von absoluten Werten des elektrischen Widerstands ohne Bedeutung ist, da die spezifischen Widerstandswerte für die meisten FGL bereits ermittelt sind.



ren von martensitischen Phasenumwandlungen dienen und gemessen werden, während eine präzise Messung von absoluten Werten des elektrischen Widerstands ohne Bedeutung ist, da die spezifischen Widerstandswerte für die meisten FGL bereits ermittelt sind.

Der sogenannten 4-Pol-Messmethode für allgemeine Messungen des elektrischen Widerstands liegt das ohmsche Gesetz $U = I \cdot R$ zugrunde, wobei I die Stromstärke und U die elektrische Spannung bezeichnen. Durch $R(T)$ -Messungen wird der spezifische elektrische Widerstand als eine Materialkonstante berechnet, die linear mit einem positiven Temperaturkoeffizienten k_T von der Temperatur abhängt:

$$\rho(T) = k_T \cdot T, \quad k_T = \frac{d\rho}{dT} > 0. \quad (4.2.1)$$

Der gemessene elektrische Widerstand wird auch wesentlich durch die Geometrie einer FGL-Probe mit einer Länge L und einem Querschnitt S bestimmt:

$$R(T) = \frac{L}{S} \cdot \rho(T). \quad (4.2.2)$$

Bei der 4-Pol-Messmethode (*Sieh Schaltschema*) werden vier Leitungsdrähte benötigt – zwei von einer Gleichstromquelle mit stabilisiertem elektrischem Strom, um die Messprobe zu bespannen, und zwei weitere, um den Spannungsabfall ΔU an der Probe zwischen zwei Kontaktstellen mit Abstand L zu messen. Da die Messungen oft in speziellen Messkammern unter komplexen Bedingungen (*Temperatur, mechanische Spannung*) durchgeführt werden, kann man auch nur zwei elektrische Kontakte bzw. Drähte an die Probe meistens durch Widerstandspunktschweißen anbringen und die das Messsignal ableitenden Drähte außerhalb der Messkammer von den zwei ersten Drähten abzweigen.

Das Messsignal $\Delta U = I \cdot \Delta R(T)$ kann durch Erhöhung der während der Messungen konstant gehaltenen Stromstärke I bei Messungen an massiven Zug-Druck-Proben mit großem Querschnitt und mit großer Leitfähigkeit wie z. B. die der Cu-Basis FGL (**Abb. 10 c**) verstärkt werden. Es ist vorteilhaft dabei, dass die Geräuschintensität im Unterschied zur elektronischen Verstärkung unverändert

bleibt. Durch die Joulesche Wärme $Q = I^2 \cdot R \cdot t$ wird die Probe zwar zusätzlich erwärmt, aber die Messergebnisse werden dadurch nicht beeinträchtigt, wenn die Temperaturmessungen durch ein Thermoelement direkt an der Probe mit gutem Wärmekontakt stattfinden, denn der thermoinduzierten martensitischen Umwandlung an sich ist die Art der Wärmezufuhr und -abfuhr grundsätzlich gleichgültig.

4.2.2 Widerstandsmessungen bei thermoinduzierten Umwandlungen

Die meisten resistometrischen Untersuchungen von FGL beschränken sich auf die Feststellung von relativen Abweichungen des elektrischen Widerstands von der Linearität bei Temperaturveränderungen, durch welche die Umwandlungstemperaturen (**Abb. 10 a-c**) gleich ermittelt werden. Diese Abweichungen sind auf unterschiedliche elektrische Eigenschaften des metastabilen Austenits A' und des polydomänen Martensits M^P zurückzuführen:

$$\Delta R^{M^P A'} = R^{M^P} - R^{A'} = \frac{L}{S} \cdot \Delta \rho^{M^P A'} \neq 0. \quad (4.2.3)$$

Der gemessene temperaturabhängige elektrische Widerstand $R(T)$ einer FGL-Probe im Zweiphasentemperaturbereich wird gemäß der additiven Standardformeln (1.5), (1.6) durch die Phasenfraktion des Martensits $z(T)$ dargestellt:

$$R(T, z) = R^{A'}(T) \cdot (1 - z) + R^{M^P}(T) \cdot z = R^{A'}(T) + \Delta R^{M^P A'}(T) \cdot z. \quad (4.2.4)$$

Aus der von der Phasenfraktion des Martensits linearen Abhängigkeit des elektrischen Widerstands können die eine Hystereseschleife bildenden Trajektorien $z^{A'M^P}(T)$ und $z^{M^P A'}(T)$ der thermoinduzierten martensitischen Hin- und Rückumwandlungen durch die Differenz $\Delta R^{M^P A'}(T)$ vor dem Hintergrund der normalen Temperaturveränderungen des elektrischen Widerstands (4.2.1) der beiden Phasen $R^{A'}(T)$ und $R^{M^P}(T)$ bestimmt werden:

$$z(T) = \frac{R(T) - R^{A'}(T)}{\Delta R^{M^P A'}(T)}. \quad (4.2.5)$$

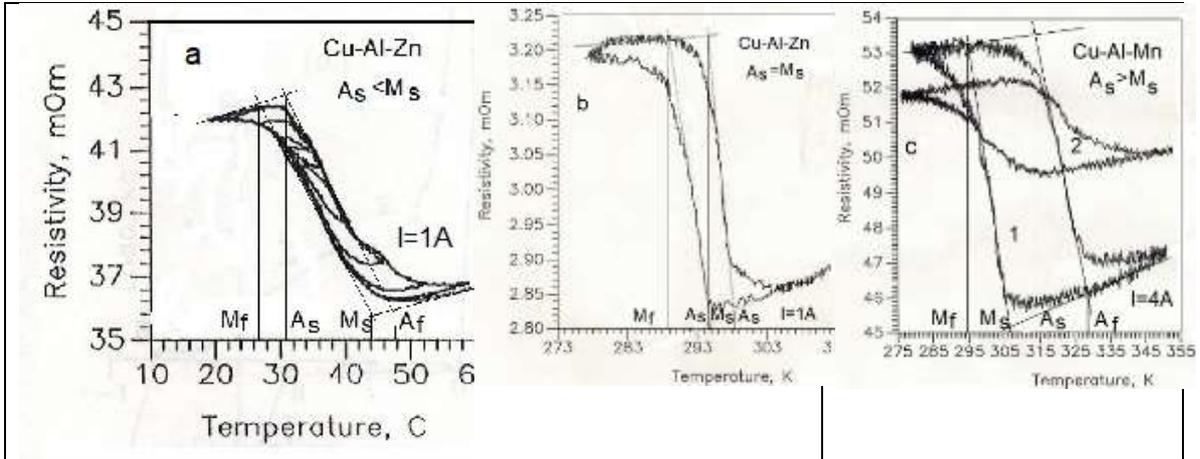


Abb. 10. Resistometrische Messkurven von in ihrem kristallinen Zustand, in ihrer Zusammensetzung und Geometrie unterschiedlichen Cu -Basis FGL: $Cu-Al-Zn$ -Polykristall (a) und Einkristall (b) mit einem Querschnitt $S = 0.5mm^2$ und eine einkristalline $Cu-Al-Mn$ -Zug-Druck-Probe mit der gleichen Länge und einem Querschnitt $S = 5mm^2$ (c) im Ausgangszustand (1) und nach einigen Verformungszyklen (2).

In (4.2.5) sind die Widerstandswerte bei Messtemperaturen T_m im Zweiphasentemperaturbereich durch die lineare Extrapolation der Funktionen $R^{M^P}(T)$ und $R^{A'}(T)$ zu der Messtemperatur T_m zu bestimmen. So ist der Zähler in (4.2.5):

$$R(T_m) - R^{A'}(T_m) = R(T_m) - R^{A'}(A_f) - k_T^{A'} \cdot (A_f - T_m) \quad (4.2.6)$$

und der Nenner:

$$\Delta R^{A'M^P}(T_m) = \left[R^{M^P}(M_f) + k_T^{M^P} \cdot (T_m - M_f) \right] - R^{A'}(T_m) \quad (4.2.7)$$

zu berechnen. Diese Berechnungen sind am einfachsten mit einem Lineal an der graphischen Darstellung der ermittelten Hystereseschleife durchzuführen.

Also, die Hystereseschleife wird durch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der beiden Phasen $k_T^{M^P} \neq k_T^{A'}$ so verzerrt, dass ein

Verhältnis $A_s < M_s$ (**Abb. 10 a**) für manche FGL gemessen und als eins der Klassifikationsmerkmale für die FGL vorgeschlagen wurde [6, 7]. Das Verhältnis trat allerdings nie bei anderen, z. B. kalorimetrischen Untersuchungsverfahren auf und bleibt vielmehr ein resistometrisches Artefakt.

4.2.3 Ermittlung der mechanischen Hysterese mithilfe Resistometrie

Die spannungsinduzierten martensitischen Umwandlungen von FGL $z(\sigma)|_T$ kommen durch die Einwirkung einer externen einaxigen mechanischen Spannung $\sigma = \sigma^{ext}$ bei einer konstant gehaltenen Temperatur $T_0' < T < T_0$ im Geltungsbe-
reich der Clausius-Clapeyron-Gleichung (2.1.7) zustande. In dem Fall kann der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der mechanischen Außenspannung $R(\sigma)$ und der Probenverformung $R(\varepsilon)$ gleichzeitig in einem Versuch gemessen werden.

Bei diesem Verfahren wird der gemessene Widerstandswert nicht nur durch die Veränderung des spezifischen Widerstands $\Delta\rho^{M^m A'}$ (4.2.3) wegen der martensitischen Umwandlung des metastabilen Austenits A' in eine oder mehrere spannungsinduzierte Martensitmonodomänen (4.2.4) bestimmt:

$$\Delta R(z) = \Delta R_0^{M^m A'} \cdot z, \quad (4.2.8)$$

wobei $\Delta R_0^{M^m A'} = \frac{L_0}{S} \cdot \Delta\rho^{M^m A'}$ ist, sondern auch durch die Längeänderung in-
folge der martensitischen Verformung $\varepsilon = \varepsilon_M \cdot z$ ($\varepsilon_M = \gamma_M \cdot \mu$ (μ ist der *Schmidsche Orientierungsfaktor*) der Probe $\Delta L(z) = L(z) - L_0 = L_0 \cdot \varepsilon$ durch die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung:

$$\Delta R(\varepsilon) = \frac{\Delta L}{S} \rho^{M^m} = R_0^{M^m} \cdot \varepsilon, \quad (4.2.9)$$

sodass die gesamte gemessene Widerstandsänderung die Summe von physikalischem (4.2.8) und geometrischem (4.2.9) Faktoren ist:

$$\Delta R(\varepsilon) = \Delta R_0^{M^p A'} \cdot z + \Delta R_0^{M^m} \cdot \varepsilon. \quad (4.2.10)$$

Der Widerstandsbeitrag $\Delta R^{A'}(\varepsilon_{el}) \leq 0.01 \cdot R^{A'}$ von dem elastisch verformten Restaustenit und die Widerstandsänderungen durch die Querschnittsänderung werden in (4.2.9) wegen ihrer Geringfügigkeit vernachlässigt. Dies ist dadurch gerechtfertigt, dass die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung und die entsprechende martensitische Probenverformung bei einer sich kaum verändernden mechanischen Außenspannung stattfinden. Der ganze geometrische Faktor wird also nur durch die Längeänderung $\Delta L = L_0 \cdot \varepsilon$ der Probe bestimmt, wobei L_0 der Abstand zwischen den beiden elektrischen Kontakten vor der Belastung ist. Die elektrischen Kontakte sind bei den Untersuchungen der mechanischen Hysterese gleichzeitig die von der Zug-Druck-Maschine elektrisch gut isolierten Probengreifer.

Wie wesentlich der Anteil des geometrischen Faktors (4.2.9) ist, sieht man am besten an der Asymmetrie der bei einer symmetrischen Zug-Druck-Verformung aufgenommenen Hystereseschleifen $R(\sigma)|_T$ (**Abb. 11 a**) sowie der linearen Funktion $R(\varepsilon)|_T$ ohne Hysterese (**Abb. 11 b**). Die Asymmetrie entsteht dadurch, dass sich das Vorzeichen der Probenverformung $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ beim Wechsel vom Zug (*Index t*, $\Delta L > 0$) zum Druck (*Index c*, $\Delta L < 0$) wechselt (**Abb. 10**):

$$\lambda_R \cdot \Delta R^t(\varepsilon) = \Delta R_0^{M^p A'} \cdot z + R_0^{M^m} \cdot \varepsilon \quad (4.2.11)$$

$$\lambda_R \cdot \Delta R^c(\varepsilon) = \Delta R_0^{M^p A'} \cdot z - R_0^{M^m} \cdot \varepsilon$$

Das Subtrahieren der zweiten Gleichung in (4.2.11) aus dem ersten ergibt den geometrischen Faktor λ_R :

$$\lambda_R = \frac{2R^{M^m} \cdot \varepsilon}{R^t(\varepsilon) - R^c(\varepsilon)} \quad (4.2.12)$$

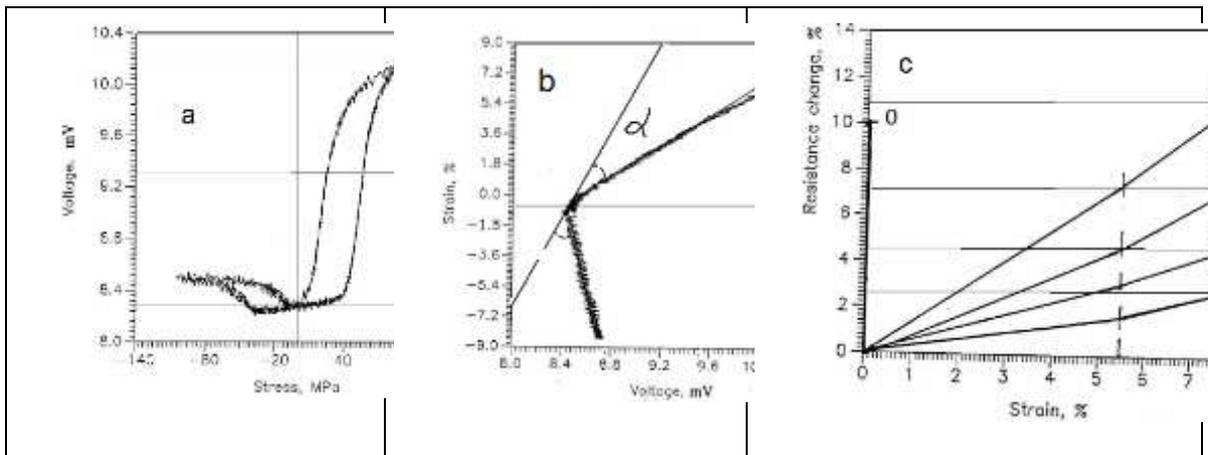


Abb. 11. Resistometrische Messkurven von einkristallinen $Cu - Al - Zn$ -Zug-Druck-Proben (Querschnitt $S = 5mm^2$, Ausgangsabstand zwischen den Greifern als elektrischen Kontakten $L_0 = 40mm$, Stromstärke $I = 4A$): **a** – $R_T(\sigma^{ext})$, **b** – $R(\varepsilon)$ und **c** – Veränderungen des elektrischen Widerstands bei der thermoinduzierten Umwandlung $\Delta R^{A' \leftrightarrow M^p}(T)$ (senkrechte Linie bei $\varepsilon = 0$) und in verschiedenen isothermen Verformungsverfahren $\Delta R(\varepsilon^t)$ (nur an der Zug-Seite mit Ausschluss des geometrischen Faktors durch graphischen Verfahren): 1 – ferroelastische ($T < M_f$) Verformung

$\Delta R^{M^- \rightarrow M^+}(\varepsilon_f^t)$, 2 – quasiplastische ($T < M_f$) Verformung des thermoinduzierten

Martensits $\Delta R^{M^p \rightarrow M^+}(\varepsilon_q^t)$, 3 – quasiplastisch-pseudoelastische ($M_f < T < A_f$)

Verformung $\Delta R^{A'+M^p \rightarrow M^+}(\varepsilon_{qp}^t)$, 4 – pseudoelastische ($T > A_f$) Verformung

$\Delta R^{A' \rightarrow M^+}(\varepsilon_p^t)$.

Das Symmetrisieren der experimentellen Messkurven $R^t(\varepsilon)$ und $R^c(\varepsilon)$ kann durch Berechnung von rein physikalischen Werten $\Delta R(\varepsilon)$ mithilfe der geometrischen Faktor (4.2.12) erfolgen. Graphisch ist es dem Drehen der Verformungsachse in Richtung des Zug-Astes $R^t(\varepsilon)$ ähnlich, bis die Winkel α zwischen dieser Achse und den beiden Ästen $R^t(\varepsilon)$ und $R^c(\varepsilon)$ gleich sein wird (*Abb. 11 b*), allerdings ohne Korrektur von Messwerten.

Etwas überraschend ist die Anwesenheit einer linearen Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Verformung während der Umorientierung der thermoinduzierten Martensitpolydomänen $\Delta R^{M^P \rightarrow M^+}(\varepsilon_q^t)$ (*Abb. 11 c, Linie 2*) sowie einer Martensitmakromonomänen-Mischung M^\pm bei $\varepsilon_f = 0$ in eine Zug-Martensitmakromonomäne M^+ bei der ferroelastischen Zugverformung (*Abb. 11 c, Linie 1*):

$$\Delta R^{M^\pm M^+} \approx 0.24 \Delta R^{A' M^+} < \Delta R^{M^P M^+} \approx 0.42 \Delta R^{A' M^+}, \quad (4.2.13)$$

wobei M^P als der polyvariante polydomäne Martensit und M^\pm als eine Mischung von zwei gegenseitig orientierten Martensitmakromonomänen zwei verschiedene Martensitzustände sind.

Eigentlich ist es davon auszugehen, dass die elektrischen Eigenschaften von verschieden orientierten Martensitmakromonomänen gleich sind, sodass ihre Umorientierung in einander keine Veränderung des elektrischen Widerstands zur Folge haben sollte. Im thermoinduzierten polyvarianten polydomänen Martensit M^P kann man noch die Restbestände des Austenits zwischen chaotisch orientierten Martensitvarianten vermuten, deren Umwandlung in den monovarianten Martensit wie bei der spannungsinduzierten Umwandlungen (*Abb. 11 c, Linien 3 und*

4) eine Steigerung des elektrischen Widerstands verursachen könnte. Das einzige, was sich bei $R^{M^\pm} \rightarrow R^{M^+}$ -Umorientierung substrukturell verändert, ist die Reduzierung und das Verschwinden von innenmartensitischen Makromonodomängengrenzen.

Bei allen dargestellten $R(\varepsilon)$ -Linien (**Abb. 11 c**) ist eine Vergrößerung des Linearitätskoeffizienten $k_R = \frac{\Delta R(\varepsilon)}{\Delta \varepsilon}$ bei Verformungen über $\varepsilon = (5 \div 6)\%$ festzustellen, die auf einen Wechsel des Verformungsmechanismus hindeutet, wie es in anderweitigen Versuchen §5.2.2 [50] bereits festgestellt wurde. Erklärung dieser zwei Phänomene liegt außerhalb des hier präsentierten CODEM.

4.2.4 Resistometrie als mittelbare Methode der Phasenanalyse

Die in Gleichungen (4.2.4) und (4.2.5) präsentierten Verhältnisse zwischen den Veränderungen des elektrischen Widerstands und der Phasenfraktion des Martensits, welche im Allgemeinen für alle im Zweiphasenbereich gemessenen Veränderungen gelten, können für die Berechnung der Phasenfraktionen des Martensits verwendet werden. Diese stimmen allerdings nur dann, wenn sich die ganze Probe mit Masse m in den Martensit beim Abkühlen und in den Austenit beim Erwärmen umwandelt ($m = m^{M^P} + m^{A'}$).

Wird ein Teil $z_s = \frac{m_s^{M^P}}{m^{M^P} + m^{A'} + m_s^{M^P}}$ der martensitischen Phase mit einer

Masse $m_s^{M^P}$ aus der Umwandlung, z. B. durch seine Stabilisierung ausgeschaltet, sind die gemessenen Veränderungen des elektrischen Widerstands zum selben Teil kleiner. Dies lässt derartige Messverfahren zur Bestimmung der Phasenfraktion des stabilisierten Martensits, also als eine mittelbare Art der quantitativen Phasenanalyse verwenden und die Phasenfraktion des stabilisierten Martensits

$z_s^{M^P}$ berechnen:

$$z_s^{M^P} = 1 - \frac{\Delta R_s^{M^P A'}}{\Delta R_0^{M^P A'}}, \quad (4.2.14)$$

wobei $\Delta R_0^{M^P A'}$ die an der sich vollständig in den Martensit umgewandelten Ausgangsprobe gemessene Änderung des elektrischen Widerstands (**Abb. 10 c**, *Schleife 1*) und $\Delta R_s^{M^P A'}$ die nach der Stabilisierung eines Teils des Martensits gemessene Änderung des elektrischen Widerstands (**Abb. 10 c**, *Schleife 2*) sind.

Werden solche Messungen nach jedem i . Thermo- oder Verformungszyklus vorgenommen, kann die Stabilisierung des Martensits in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl untersucht werden:

$$z_s^{M^P}(i) = 1 - \frac{\Delta R_s^{M^P A'}(i)}{\Delta R_0^{M^P A'}}. \quad (4.2.15)$$

So bestimmte und berechnete Phasenfraktion des stabilisierten Martensits erreichte etwa $z_s^{M^P} \approx 60\%$ des ursprünglichen Werts (**Abb. 10 c**) bereits nach einigen Zyklen der ferroelastischen Verformung. Auf dieselbe Weise kann man natürlich die Phasenfraktion des Martensits $z_s^{M^P}(i)$ berechnen, bei der die Hin- bzw. die Rückumwandlung in partiellen Thermozyklen unterbrochen wurde (**Abb. 10 a**), und die Abhängigkeit der Umwandlungsstarttemperaturen $A_s(z)$ bzw. $M_s(z)$ von der Phasenfraktion des Martensits in partiellen Zyklen untersuchen, um die Lage der Linie $T_0'(z)$ innerhalb der Hystereseschleife (**Abb. 4**) zu analysieren.

4.3 Kalorimetrie

Kalorimetrie bietet sich doch als die informativste Untersuchungsmethode für die thermoinduzierten Hin- und Rückumwandlungen zwischen dem metastabilen Austenit A' und der Orientierungsvariantenmischung von Martensitpolydomänen M^P an. Diese Messmethode liefert nicht nur wie viele andere auch einschließlich der bereits oben präsentierten Messverfahren die charakteristischen Umwandlungstemperaturen und somit die lokal Gleichgewichtstemperatur T_0' (1.8), sondern auch wichtige thermodynamische Charakteristiken wie die latente Umwandlungswärme $\Delta Q^{A'M^P}$, die Umwandlungsentropie $\Delta S^{A'M^P} = \Delta Q^{A'M^P} / T_0'$, für deren Berechnung die Bestimmung der lokalen Gleichgewichtstemperatur T_0' nötig und wichtig ist. Aus den gemessenen und berechneten Daten werden sowohl Hystereseschleifen mit charakteristischen Umwandlungstemperaturen (**Abb. 4**) ermittelt als auch weitere quantitative energetische Umwandlungsparameter berechnet, wie z. B. die dissipierte Energie.

4.3.1 Kalorimetrische Messkurven von diversen FGL

Kalorimetrische Messkurven von den meist bekannten FGL sind ermittelt worden und hier präsentiert. Die FGL sind Präzisionslegierungen, bei denen der Unterschied in der Zusammensetzung von 0.1at% zur Verschiebung der charakteristischen Umwandlungstemperaturen bis zu 10°C führen kann. Die $Cu - Al - X$ -Einkristalle mit $X \equiv Zn, Mn, Ni$ wurden als Vertreter von Cu -Basis FGL mit der martensitischen Umwandlungen $B2 \leftrightarrow 9R$ ausgewählt.

Zusätzlich wurden auch intermetallische $MnCu$ -Einkristalle mit einer spezifischen martensitischen Umwandlung des kubischen flächenzentrierten Kristallgitter ins tetragonale flächenzentrierte Kristallgitter $fcc \leftrightarrow fct$ mit der Gitterverfor-

mung $\gamma_M = (1 - c/a) \approx 0.02 > 0$ (c, a Gitterparameter) untersucht. Die martensitische $fcc \leftrightarrow fct$ -Umwandlung bei der Temperatur T_t in $MnCu$ -FGL ist mit dem Paramagnet-Antiferromagnet-Übergang [49] bei der Neel-Temperatur $T_N \approx T_t$ gekoppelt und eine sehr schmale Hysterese aufweist. Die Wärmebehandlungsarten von Cu -Basis FGL wurden unter anderem mit Berücksichtigung deren Phasendiagramme [50] bestimmt (*näher in §4.5.1*).

Kalorimetrische Messkurven (**Abb. 12 A-F**) stellen den Wärmefluss $h[W]$ in Abhängigkeit von der Temperatur $T[^\circ C]$ dar. Die Messkurven sind in ihrer Darstellung umgekehrt, denn in einem Differential-Scanning-Calorimeter (*DSC-7 "PERKIN ELMER" PC-Serie*) wird der Wärmefluss gemessen, der im Kalorimeter erzeugt wird, um den durch die Umwandlung entstandenen Wärmefluss zu kompensieren.

Die latente Umwandlungswärme ist eben für die Temperaturdifferenz zwischen der Objekt- und der Referenz-Kamera verantwortlich, die durch das Gerät kompensiert wird. Das während der Abkühlung aufgenommene Minimum (**Abb. 12A a, b**) entspricht demzufolge der Wärmeabgabe bei der Hinumwandlung (*exothermer Effekt – der Grund für die "Lippenversuche"*), also der positiven Umwandlungswärme. Das während der Erwärmung aufgenommene Maximum entspricht der Wärmeaufnahme bei der Rückumwandlung (*endothermer Effekt*), also der negativen Umwandlungswärme.

Die intermetallischen Verbindungen auf der $NiTi$ -Basis mit zwei und mehr Legierungskomponenten sind Vertreter einer anderen der meist untersuchten und angewendeten FGL-Gruppen, die in ihrer polykristallinen Form mit der Ausnahme eines $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ -Einkristalls kalorimetrisch untersucht worden. Die Messproben dieser FGL wurden der für sie bekannten Standardwärmebehandlung [51] unterworfen: homonisierendes Glühen $0.5h$ bei $850^\circ C$ und Abschrecken in kaltes

Wasser.

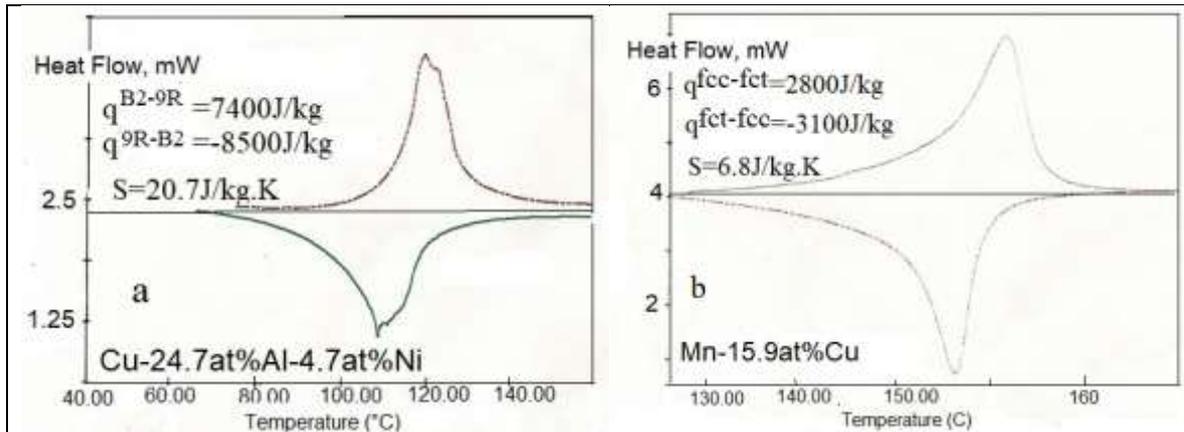


Abb. 12A. Kalorimetrische verkehrte Messkurve exothermer Hin- (*unten*) und endothermer (*oben*) Rückumwandlungen von *Cu – Al – Ni* - (a) und *MnCu*-Einkristallen (b) mit gemessenen und berechneten Daten.

Die Kristallgitter des Austenits und des Martensits wurden mithilfe der Elektronen- (*TEM*) und Röntgenbeugung (*X-Ray*), die Orientierung und Blockstruktur von Einkristallen mithilfe des Laue-Verfahrens und die Zusammensetzung mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (*REM*) ermittelt.

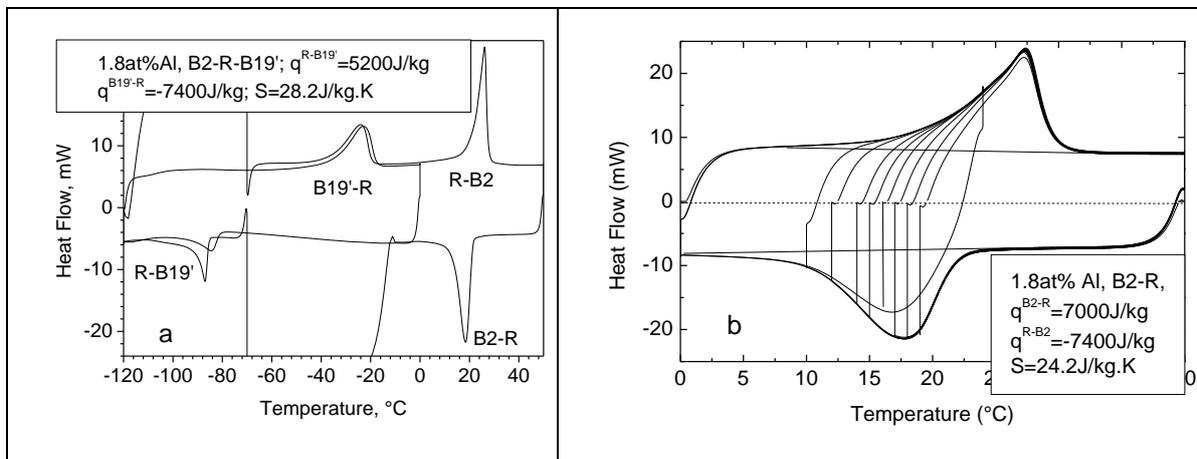
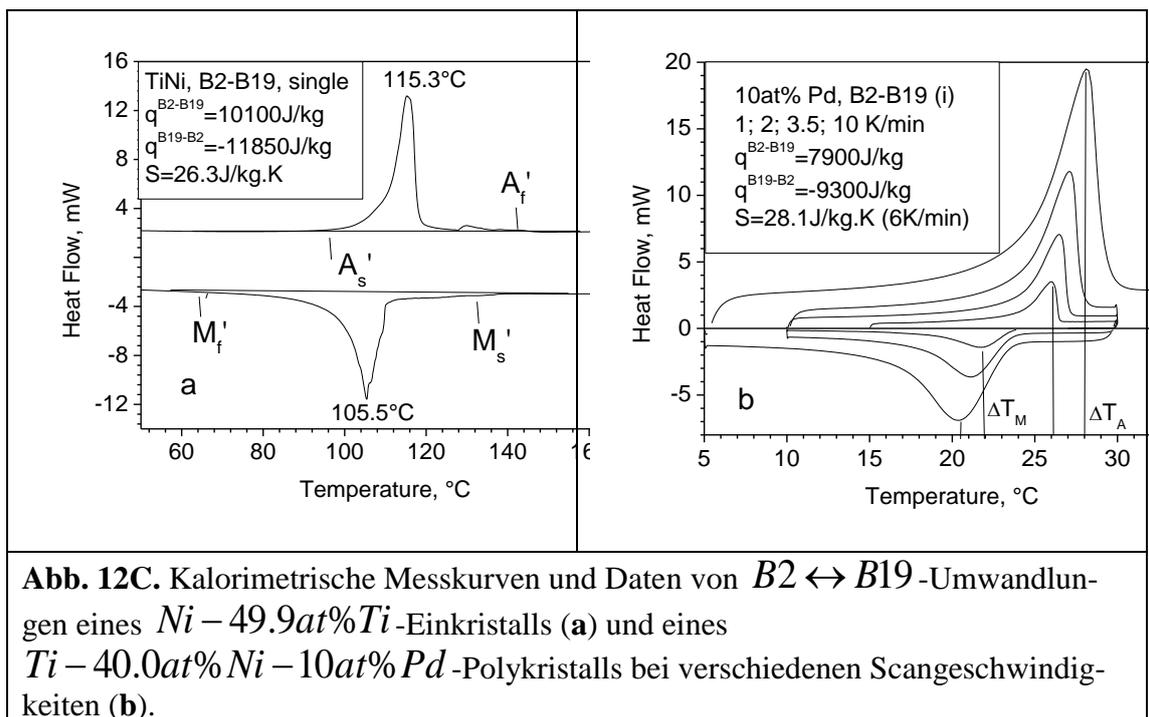


Abb. 12B. Kalorimetrische Messkurven und Daten von $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ - (a) und $B2 \leftrightarrow R$ - (b) Hin- und Rückumwandlungen polykristalliner *Ni – 48.2at%Ti – 1.8at% Al* -Proben.

Die *NiTi*-Basis FGL durchlaufen eine Reihe von martensitischen Umwandlungen mit unterschiedlichen kristallographischen und thermodynamischen Charakteristiken. Die bekannteste martensitische Umwandlung $B2 \leftrightarrow B19'$ findet in

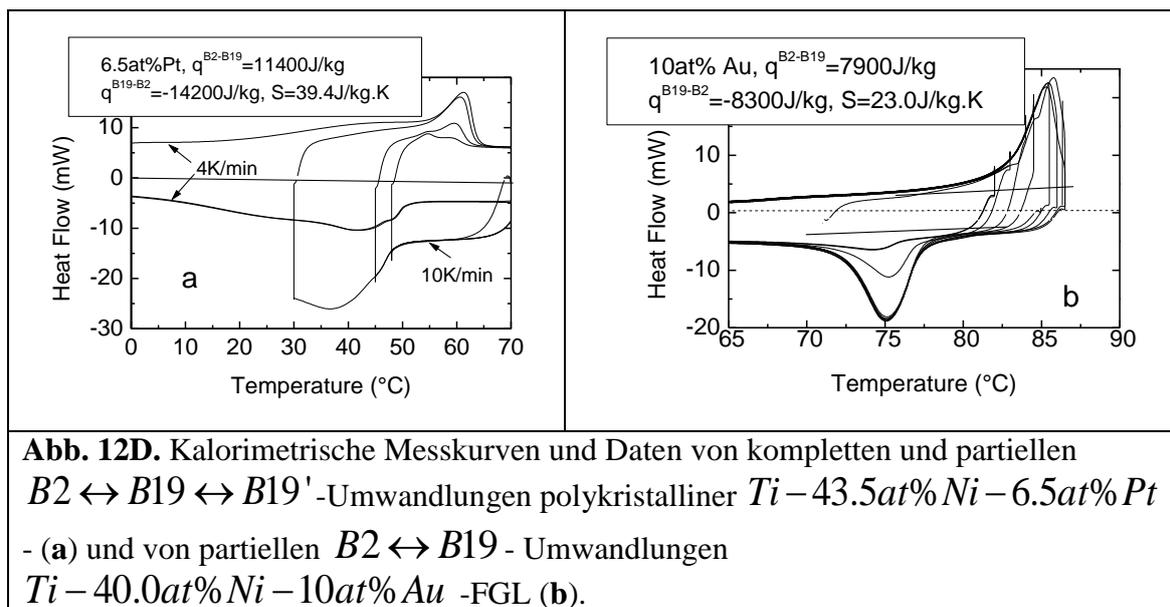
der äquiatomischen polykristallinen Zweikomponenten-Basislegierung $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ statt. Der $B19'$ -Martensit ist eine wie $CsCl$ geordnete Phase mit einem orthorhombischen und monoklinisch verzerrten Kristallgitter. Eigentlich ist es eine orthorhombische Gitterstruktur wie $B19$ ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$).

Die Verzerrung entsteht dadurch, dass eine andere martensitische Umwandlung des $B2$ -Austenits in den rhomboedrischen R -Martensit parallel zu der $B2 \leftrightarrow B19'$ -Umwandlung, also nach dem Schema $B2 \leftrightarrow \frac{R}{B19'}$ verläuft. Eine Erhöhung des Ni -Gehalts oder das Zulegieren einiger dritter Komponenten wie Fe und Al in kleinen Mengen statt Ti senkt die $R \leftrightarrow B19'$ -Umwandlungstemperaturen, trennt die beiden Umwandlungen und lässt sie kalorimetrisch einzeln untersuchen (**Abb. 12B a, b**).



Dieselbe $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ -FGL in einkristallinem Zustand weist eine $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlung in den Martensit mit orthorhombischem Kristallgitter bei wesentlich höheren Temperaturen (**Abb. 12C a**) auf. Das Zulegieren der Elemente

Cu, Au, Pt, Pd statt *Ni* verursacht zuerst, im Konzentrationsbereich $< 5\text{at}\%$, eine Senkung der $B2 \leftrightarrow B19'$ -Umwandlungstemperaturen. Weitere Erhöhung deren Konzentration führt zur Bildung des rein orthorhombischen $B19$ -Martensits bei höheren Temperaturen (**Abb. 12D a, b**). Bei Konzentrationen um $7,9\text{at}\% Pt$, $10\text{at}\% Pd$ findet die $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlung mit invarianter Ebene statt (**Abb. 12C b**).



Das Temperaturintervall einer Umwandlung hängt wesentlich [51] von der Scangeschwindigkeit ab (**Abb. 12C b**), sodass die Angaben zu den kalorimetrisch gemessenen Umwandlungstemperaturen bei Zertifizierung von FGL ohne Angaben zu deren Abhängigkeit von Scangeschwindigkeit sinnlos und irreführend sind.

Bei Umwandlungsreihenfolgen kommt es auch wie in polykristallinen $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ -FGL zur Überlappung der Temperaturbereiche von mehreren Umwandlungen und somit zu ungelösten kalorimetrischen Peaks. Es ist aber möglich diese Peaks nicht nur durch Zulegieren, sondern auch durch das Thermozyklieren aufzulösen (**Abb. 12E a**), wenn das Thermozyklieren nur die Umwandlungstemperaturen einer von beiden Umwandlungen beeinflusst.

Mehrere komplette Umwandlungszyklen verursachen eine Temperatursenkung der $B2 \leftrightarrow B19'$ -Umwandlung durch Phasenhärtung [52, 53], die mit Bildung von Versetzungen an den kohärenten $A'M^P$ -Phasengrenzen zusammenhängen soll [27, 28] und zum Ausschalten einiger M^P -Martensitpolydomänen führen kann, wie es die Senkung der AE-Intensität (**Abb. 9 a**, Linie 2) zeigt.

Die kalorimetrischen Untersuchungen zeigen (**Abb. 12E b**), dass die Umwandlungstemperaturen von einem Teil des $B19$ -Martensits durch die Thermozyklen steigen, während die des anderen Teils konstant bleiben. Das Verhalten deutet die Stabilisierung einen Teils von M^P -Martensitpolydomänen durch ihre partielle Monodomänisierung an, also die Senkung der Stapelfehlerdichte, die zur Erhöhung der Umwandlungstemperaturen führt (**Abb. 12E a**).

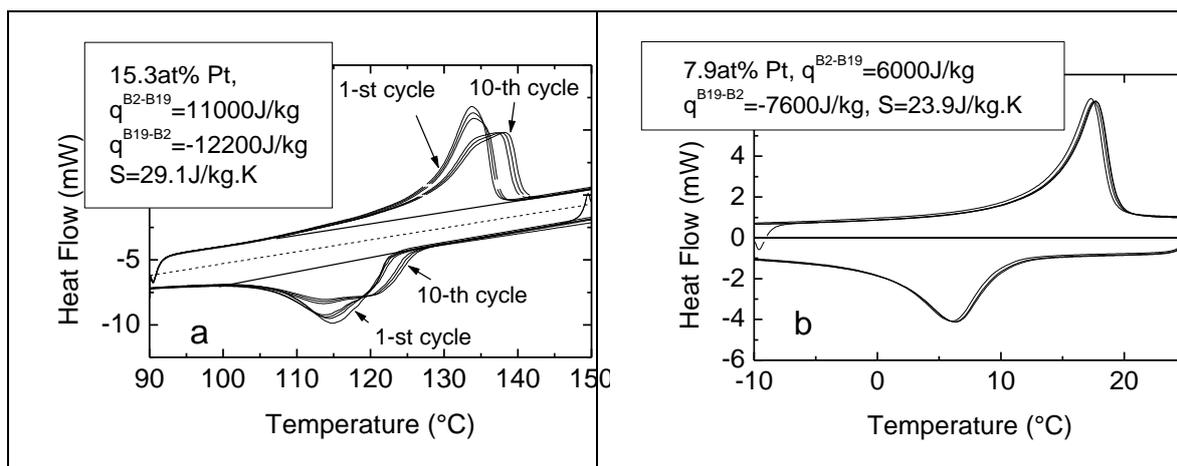


Abb. 12E. Kalorimetrische Messkurven und Daten von $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen polykristalliner $Ti - 34.7at\% Ni - 15.3at\% Au$ - (a) und $Ti - 42.1at\% Ni - 7.9at\% Pt$ -FGL (b) bei mehrfachen Thermozyklen.

Das Thermozyklieren beeinflusst dagegen die $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen mit invarianter Ebene gar nicht (**Abb. 12E b**). Es liegt daran, dass die Zwillingdichte (*die Stapelfehlerdichte*) in den M^P -Martensitpolydomänen mit dem als invariante Ebene entspannten Habitus ohnehin ursprünglich minimal ist und die $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen deswegen bei höheren Temperaturen stattfinden.

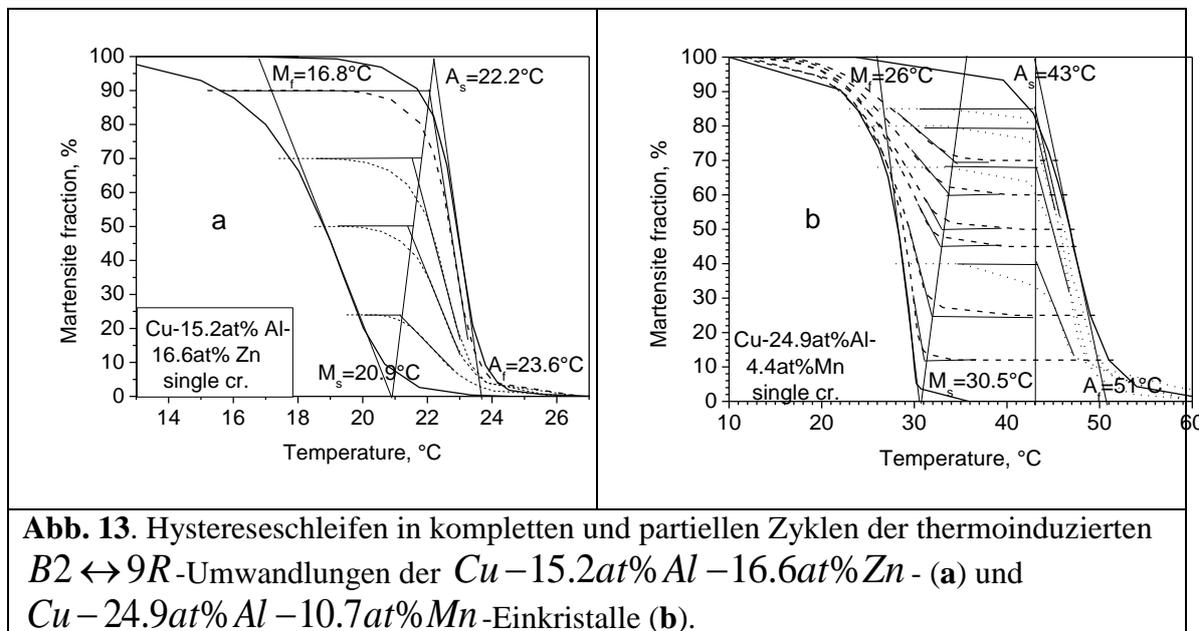
4.3.2 Ermittlung von thermodynamischen Parametern und Hystereseschleifen

Die latente Umwandlungswärme wird durchs Integrieren der kalorimetrischen Messkurve über das Temperaturintervall der Umwandlung berechnet:

$$Q^{A'M^P} = \int_{M'_s}^{M'_f} h(T) dT = q^{A'M^P}(T) \cdot m \quad \text{und} \quad (4.3.1)$$

$$Q^{M^P A'} = \int_{A'_s}^{A'_f} h(T) dT = q^{M^P A'}(T) \cdot m$$

wobei $q(T) = \frac{Q}{m} \left[\frac{J}{kg} \right]$ die spezifische Umwandlungswärme ist.



Die Abweichungen der kalorimetrischen Messkurve von der geraden Basislinie (**Abb. 12C a**) entsprechen den mit Apostrophen gezeichneten Umwandlungstemperaturen (**Abb. 4**) und dienen als die Integrationsgrenzen. Schleifen der thermischen Hysterese werden mithilfe des in den DSC integrierten Programms "Partial Area" nachgebildet, welches die Vollständigkeit der Umwandlung bei jeder vorgegebenen Temperatur $M_s > T > M_f$ bzw. $A_s < T < A_f$ automatisch berechnet:

$$z^{A'M^P}(T) = \frac{M_s \int_h^T h(T')dT'}{M_f \int_h^T h(T')dT'} = \frac{q^{A'M^P}(T)}{q^{A'M^P}}$$

und (4.3.2)

$$z^{M^PA'}(T) = \frac{A_s \int_h^T h(T')dT'}{A_f \int_h^T h(T')dT'} = \frac{q^{M^PA'}(T)}{q^{M^PA'}}$$

Es wird dabei wie im Thermoelastizitätsmodell stark angenommen, dass die Umwandlungswärme der Phasenfraktion des Martensits proportional ist [54, 55].

Die kompletten und partiellen Schleifen der thermischen Hysterese wurden für einige der untersuchten (*Cu – Al*)-Basis FGL auf diese Weise nachgebildet (**Abb. 13 a, b**). Die Umwandlungstemperaturen (**Abb. 4**) sowohl in kompletten als auch in partiellen Umwandlungszyklen werden durch die Extrapolation von linearen Abschnitten der Umwandlungstrajektorien zu den *z*-Grenzwerten (§3.2.2) bestimmt.

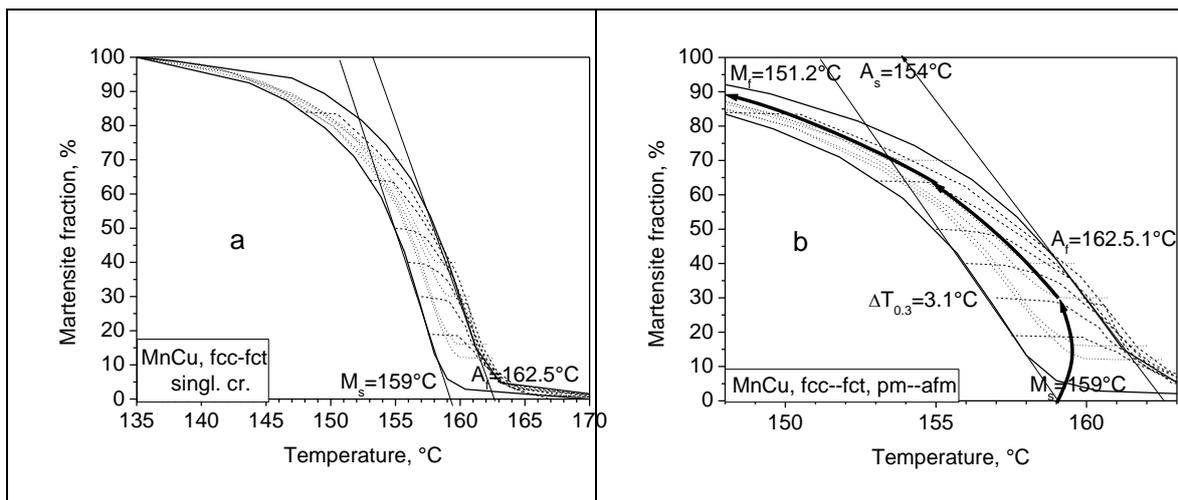


Abb. 14. Hystereseschleifen in kompletten und partiellen Zyklen der thermoinduzierten *fcc* ↔ *fct*-Umwandlungen der *Mn – 15.9at%Cu*-Einkristalle (**a**) mit der Gleichgewichtstemperaturtrajektorie $T_0'(z)$ in Form einer Brillouin-Funktion (**b, fette Linie**).

Für die $fcc \leftrightarrow fct$ -Umwandlungen der $Mn-15.9at\%Cu$ -Einkristalle (**Abb. 14 a**) gilt das Extrapolationsverfahren, wenn überhaupt, nur für Bestimmung von M_s - und A_f -Umwandlungstemperaturen, da die Umwandlungstrajektorien kaum lineare Abschnitte aufweisen. Die in partiellen Umwandlungszyklen ermittelte Gleichgewichtstemperaturtrajektorie entspricht vielmehr einer Brillouin-Funktion (**Abb. 14 b**).

Die Hystereseschleifen der thermoinduzierten martensitischen Umwandlungen von $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ -Poly- und Monokristallen wurden auf die gleiche Weise ermittelt und analysiert (**Abb. 15 a, b**). Die festgestellten wesentlichen Unterschiede zwischen den kalorimetrisch ermittelten Umwandlungsparametern waren so überraschend, dass die Übereinstimmung der Zusammensetzung von beiden durch die REM-Analyse geprüft und bestätigt werden musste. Die Umwandlungswechsel von $B2 \leftrightarrow \frac{R}{B19'}$ in $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ -Polykristallen zu $B2 \leftrightarrow B19$ in $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ -Einkristallen ist durch die kalorimetrischen Untersuchungen [9, 11] zum ersten Mal festgestellt worden.

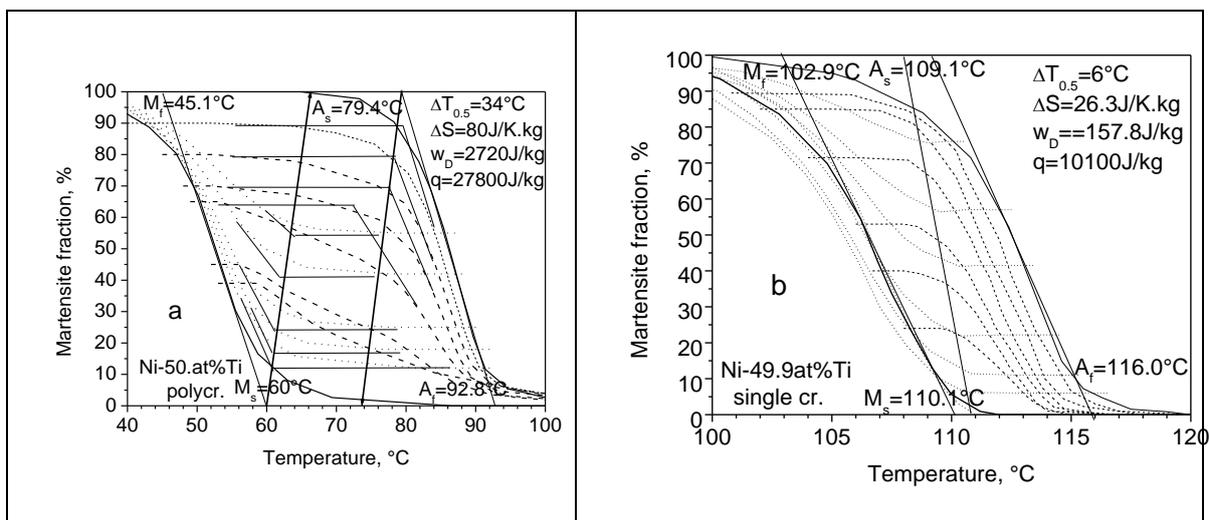


Abb. 15. Hystereseschleifen in kompletten und partiellen Zyklen der thermoinduzierten $B2 \leftrightarrow \frac{R}{B19'}$ -Umwandlungen von $Ni-50.0at\%Ti$ -Polykristallen (**a**) und der $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen eines $Ni-49.9at\%Ti$ -Einkristalls (**b**) mit den entsprechenden thermodynamischen Daten.

Bei partiellen Umwandlungszyklen (*p.c.c.* bezeichnet die Unterbrechung von Hinumwandlung bei z_i und Erwärmen über $T = \text{const} > A_f$, *p.c.h.* bezeichnet die Unterbrechung von Rückumwandlungen bei $(1 - z_i)$ und Abkühlen unter $T = \text{const} < M_f$) der $Ni_{0.5}Ti_{0.5}$ -Polykristalle erscheint eine Dublette in kalorimetrischen Messkurven von $B19' \rightarrow B2$ - und $R \rightarrow B2$ -Rückumwandlungen bereits bei $z_i < 0.8$, was auch die Dellen in den Rückumwandlungstrajektorien in partiellen Hystereseschleifen verursacht (**Abb. 15 a**).

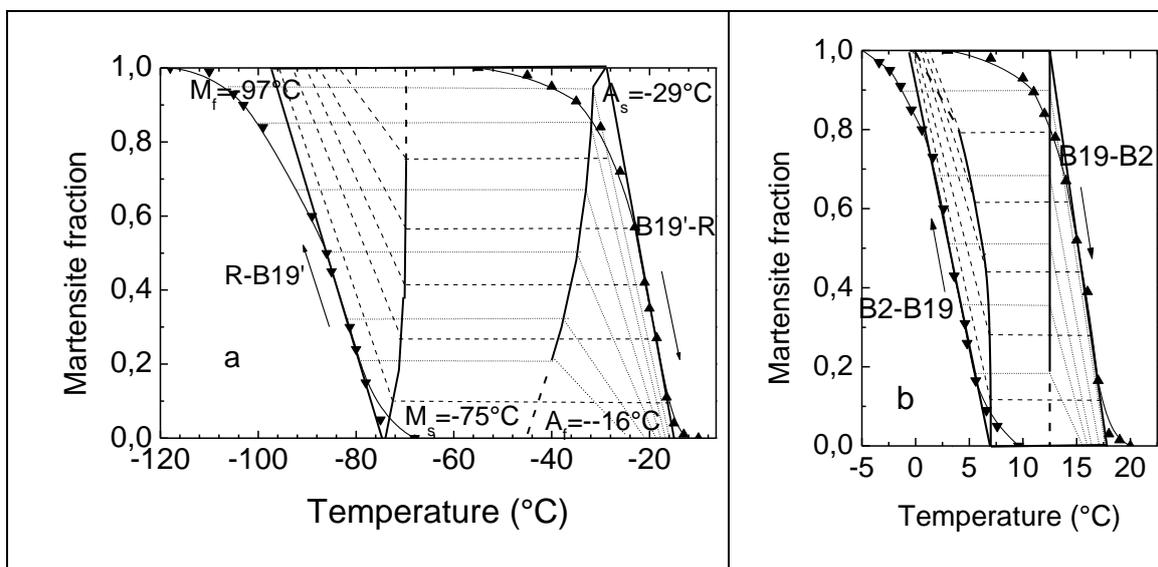


Abb. 16. Hystereseschleifen in kompletten und partiellen Zyklen der thermoinduzierten $R \leftrightarrow B19'$ -Umwandlungen von $Ni - 48.2at\%Ti - 1.8at\%Al$ - (a) und $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen von $Ti - 42.1at\%Ni - 7.9at\%Pt$ - (b) Polykristallen mit gespaltenen und unterschiedlich verkrümmten Gleichgewichtstemperaturtrajektorien $T_0'(z)$.

Durch die aus den Hystereseschleifen ermittelten Umwandlungstemperaturen werden die Gleichgewichtstemperaturen $T_o'(z = 0)$ [11, 14] ggf. Gleichgewichtstemperaturtrajektorien $T_o'(z)$ bestimmt:

$$T_o'(z) = \frac{M_s(z) + A_s(z)}{2}. \quad (4.3.3)$$

Die Gleichgewichtstemperaturtrajektorien können durchaus weit von geraden Linien abweichen und sehr unterschiedliche Verläufe aufweisen (**Abb. 16 a, b**).

Durch die ermittelten Gleichgewichtstemperaturen $T_0'(z=0)$ lassen sich schließlich die Umwandlungsentropien als Mittelwert zwischen den Hin- und Rückumwandlungsentropien berechnen [11, 14]:

$$S \equiv \Delta s \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \approx \frac{q^{A'M^P} + |q^{M^P A'}|}{2T_0'} \quad (4.3.4)$$

Mithilfe von in (4.3.4) ermittelten Umwandlungsentropiewerten können alle wichtigen Parameter der thermischen Hysterese berechnet werden, wie z. B. die Energie der Phasengrenzen als die in §3.2.1 behandelte Energiebarriere für Bildung von ersten Martensitpolydomänen (3.2.4), (3.2.6):

$$U_{M_s}^{A'M^P} = (T_0' - M_s) \cdot \Delta s = 423 J / kg \quad (4.3.5)$$

für die $R \rightarrow B19'$ -Umwandlung (**Abb. 12B a** und **Abb. 16 a**) oder die in §3.2.2 (3.2.13) eingeführte spezifische elastische Energie der Phasengrenzen (3.2.19):

$$K_{el} = \frac{T_0' \cdot \Delta S^{A'M^P}}{2} = q^{A'M^P} / 2 = 3500 J / kg \quad (4.3.6)$$

für den Fall $\frac{dT_0(z)}{dz} = 0$ bei $B2 \rightarrow R$ -Umwandlungen (**Abb. 43 b**) mit

$q^{A'M^P} = 7000 J / kg$. Die für die Berechnungen gebrauchte Gleichgewichtstemperatur ist in (4.3.3) definiert. Auch andere Parameter können nun in ihrer energetischen Form eingeführt und berechnet werden.

4.3.3 Energetische Parameter der thermischen Hysterese

Es ist sinnvoll, die negative Trajektoriensteigung $\frac{dz}{dT} < 0$ der thermoinduzierten Umwandlungen zwecks der direkten einheitlichen Vergleichbarkeit von ther-

mischen und mechanischen Hystereseigenschaften untereinander als einen positiven energetischen Thermoelastizitätskoeffizienten für die Hin- und Rückumwandlungen darzustellen [11, 14]:

$$k_T^{A'M^P} = \frac{1}{2}(M_s - M_f) \cdot \Delta s \quad \text{und} \quad (4.3.7)$$

$$k_T^{M^P A'} = \frac{1}{2}(A_f - A_s) \cdot \Delta s$$

Die Gleichungen (4.3.7) beschreiben im Grunde genommen die während der Umwandlung außerhalb der latenten Hysterese dissipierten elastischen Energien. Für eine symmetrische Hystereseschleife gilt es $k^{A'M^P} = k^{M^P A'}$.

Die Hauptcharakteristik der thermischen Hystereseschleife ist ihre Fläche in Koordinaten $\Delta s - T$, welche im Allgemeinen die volle in einem geschlossenen Umwandlungszyklus dissipierte elastische Energie w_D^T darstellt:

$$w_D^T \left[\frac{J}{kg} \right] = \Delta s \cdot \Delta T_{0.5}. \quad (4.3.8)$$

Um die Dissipationsmechanismen zu erkennen, untersucht man detaillierter das Innere der Hysterese in partiellen Umwandlungszyklen. Solche Untersuchungen zeigen [11, 14, 15], dass sich innerhalb der Haupthystereseschleifen meistens das in §3.2.2, Gl. (3.2.19) berechnete Spalten der Gleichgewichtstemperaturtrajektorie $T_0'(z_i)$ in zwei Starttemperaturlinien $M_s(z_i)$ für die Hin- und $A_s(z_i)$ für die Rückumwandlung stattfindet (**Abb. 13 b; 15 a; 16 a, b und 43 b**).

Eine idealisierte Hystereseschleife kann durch zwei linear extrapolierten Umwandlungstrajektorien und eine interne durch zwei linear extrapolierte Linien $M_s(0)$ und $A_s(0)$ gebildete latente Hystereseschleife dargestellt werden. Die gesamte Fläche so einer idealisierten Hystereseschleife wird dann als Summe von Flächen der zwei rechtwinkligen Dreiecken und eines Vierecks als die dissipierte

Energie in Abhängigkeit von der Phasenfraktion des Martensits in partiellen Zyklen vereinfacht berechnet werden:

$$w_D^T = k_T^{A'M^P} + k_T^{M^P A'} + k_T^l, \quad (4.3.9)$$

wobei $k_T^{A'M^P}$, $k_T^{M^P A'}$ die oben eingeführten energetischen Thermoelastizitätskoeffizienten der Hin- und Rückumwandlungen und $k_T^l = [A_s(0) - M_s(0)] \cdot \Delta s$ die innerhalb der latenten Hysterese, wenn vorhanden, dissipierte Energie sind.

Die Abhängigkeit der dissipierten Energie von Phasenfraktion des Martensits wird durch die Werte dieser Koeffizienten in partiellen Zyklen bestimmt:

$$k_T^{A'M^P}(z) = \frac{1}{2} \cdot [M_s(0) - M_f(z_i)] \cdot z \cdot \Delta s \cdot z = k_T^{A'M^P A'} \cdot z^2 \quad (4.3.10)$$

$$k_T^{M^P A'}(z) = \frac{1}{2} \cdot [A_f(z_i) - A_s(0)] \cdot z \cdot \Delta s \cdot z = k_T^{M^P A'} \cdot z^2, \quad (4.3.11)$$

$$k_T^l(z) = [A_s(0) - M_s(0)] \cdot \Delta s \cdot z = k_T^l \cdot z. \quad (4.3.12)$$

Die volle dissipierte Energie in Abhängigkeit von z besteht also in einer vereinfachten Form (*symmetrische Hystereseschleife* $k_T^{A'M^P} = k_T^{M^P A'} \equiv k_T$) aus einem parabolischen Term und einem linearen Term:

$$w_D^T(z) = k_T \cdot z^2 + k_T^l \cdot z. \quad (4.3.13)$$

Bei Umwandlungen mit einer schmalen Hysterese, also mit kleiner elastischer Energie von kohärenten $A'M^P$ -Phasengrenzen und kleiner Stapelfehlerdichte in Martensitpolydomänen wie bei Umwandlungen mit invarianter Ebene, wird nur eine Gleichgewichtstemperaturtrajektorie beobachtet (**Abb. 13 a** und **Abb.15 b**), an der auch die Starttemperaturen sowohl der Hin- als auch der Rückumwandlungen in partiellen Zyklen liegen $T_0'(z) = M_s(z) = A_s(z)$. Die zwei eine Schleife der inneren latenten Hysterese bildenden Gleichgewichtstemperaturtrajektorien

weisen verschiedene Formen von zwei parallelen Geraden (**Abb. 15 a und Abb. 43 b**) bis zu Kurven mit unterschiedlichen Krümmungen (**Abb. 16 a, b**) und unterschiedlichen Neigungen (**Abb. 13 a, b und 15 b**) zu der Temperaturachse auf.

Die Steigung der internen Linien $\frac{dM_s(z_i)}{dz}$ und $\frac{dA_s(z)}{dz}$ kann, wie die theoretische Abhandlung in §3.2.2 und die kalorimetrischen Experimente mit partiellen Umwandlungszyklen zeigen, positiv (**Abb. 13 a, b und 15 a**), negativ (**Abb. 15 b**) oder auch nah zur Null (**Abb. 16 b, 15 b, 43 b**) sein, was auf verschiedene mit Umverteilung der elastischen Energie zwischen den beiden Phasen während der Umwandlung zusammenhängende Dissipationsmechanismen hinweist.

Die kalorimetrischen Ergebnisse für die untersuchten FGL können folgendermaßen zusammengefasst werden:

1. Die $(Cu - Al)$ -Basis FGL weisen ähnliche Werte der latenten Umwandlungswärme und Umwandlungsentropie untereinander auf, aber sehr unterschiedliche Werte der Thermoelastizitätskoeffizienten und der dissipierten Energie. Diese Parameter für die $fcc \leftrightarrow fct$ -Umwandlung von $MnCu$ -FGL unterscheiden sich grundsätzlich durch viel geringere Werte von thermodynamischen Parametern als die für die $(Cu - Al)$ -Basis FGL.
2. Für $NiTi$ -Basis FGL liegen die thermodynamischen Parameter in einem breiten Spektrum von Werten, die denen in $(Cu - Al)$ -Basis FGL ähneln wie die für $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen von $NiTi$ -Einkristallen, $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen mit invarianten Ebenen, $B2 \leftrightarrow R$ -Umwandlungen bis zu sehr großen Werten der latenten Wärme für die $B2 \leftrightarrow 19'$ -Umwandlungen.

Die erste Gruppe weist eine schmalere Hysterese und kleinere dissipierte Energie auf, als die zweite Gruppe. Die $R \leftrightarrow B19'$ -Umwandlungen haben kleine wie die bei der ersten Gruppe latente Umwandlungswärme und –entropie, aber die breiteste Hysterese und die dissipierte Energie wie die bei der $B2 \leftrightarrow B19'$ -Umwandlungen.

Die latente Umwandlungswärme $q^{A'M^P} = U^{A'} - U^{M^P} = \Delta U^{A'M^m} + U_{sf}$ entsteht aus der Differenz der inneren Energien der umwandelnden Phasen (**Abb. 1 a, b**), die aus Phononen-, Elektronen- und Stapelfehlerenergien U_{sf} bestehen. So kann man aus den gemessenen Werten schließen, dass der $B19'$ -Martensit die kleinste innere Energie im Vergleich zu dem $B19$ -Martensit mit invarianten Ebene und in einkristallinen $NiTi$ -FGL sowie zu dem R -Martensit hat. Die energetischen Verhältnisse unter den beteiligten Martensitphasen können so als folgende Reihenfolge dargestellt werden:

$$U^{B2} > U^{R(B2)} \geq U^{B19(i)} > U^{B19} > U^{B19'(R)} > U^{B19'(B2)}, \quad (4.3.14)$$

Die Umwandlungsentropie $\Delta S^{A'M^P} = \left(\frac{dF^{A'}}{dT} - \frac{dF^{M^P}}{dT} \right)$ ist als Steigungsdif-

ferenz zwischen den Geraden $F^{A'}(T)$ und $F^{M^P}(T)$ (**Abb. 1 a, b**) zu verstehen.

Das bedeutet, je größer die Umwandlungsentropie $\Delta S^{A'M^P}$ ist, desto kleiner ist

die Steigung $\frac{dF^{M^P}}{dT} = S^{M^P}$. Das Zusammenspiel der Umwandlungsenthalpie

und –entropie bestimmt die Lage der Gleichgewichtstemperatur und somit mit Berücksichtigung der dissipierten Energie die charakteristischen Umwandlungstemperaturen.

Die minimalen Unterschiede in den Umwandlungswärmen $q^{A'M^P}$ und Umwandlungsentropien $\Delta s^{A'M^P}$ weist auf die größte symmetrische Nähe der Kristallgitter der beiden Phasen hin, also auf die größte Überschneidung deren Symmetriegruppen. Dies bedeutet eine maximale Anpassung der Kristallgitter an den Phasengrenzen und dementsprechend minimale Stapelfehlerdichte in Martensitpolydomänen infolge des minimalen Akkommodationsgrades. Dies führt zu minimaler Hysterese und zu höheren Gleichgewichtstemperaturen T_0' (*Abb. 1 a, b*) bzw. zu höheren charakteristischen Umwandlungstemperaturen. Dies beweisen die Ergebnisse für die zu den Umwandlungen der 2. Ordnung nahen $fcc \leftrightarrow fct$ -Umwandlungen, die Umwandlungen $B2 \leftrightarrow B19$ mit invarianten Ebenen von *NiTi*-Poly- und Einkristallen.

4.4 Dilatometrie

Dilatometrie scheint auf den ersten Blick für die Untersuchung von FGL nicht geeignet zu sein, da die kristallographischen Veränderungen bei den martensitischen Umwandlungen zu keiner Volumenänderung ($V^A \approx V^M$) sowie zu keiner Veränderung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten ($\alpha_V^A \approx \alpha_V^M$) führen. Es sei denn, dass eine FGL-Probe vorverformt und texturiert bzw. monodomänisiert ist [56-58], d. h. vor den Messungen mechanisch vorgespannt [57] oder zum Zweiweg-Memoryeffekt trainiert würde.

Doch in einem Dilatometer werden nicht Volumen-, sondern Längenänderungen von der Temperatur $\Delta L(T)$ bzw. Dilatation $\varepsilon_d = \frac{\Delta L(T)}{L_0}$ gemessen und die Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung berechnet:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{d\Delta L(T)}{dT} \equiv \frac{d\varepsilon_d(T)}{dT}. \quad (4.4.1)$$

So bietet Dilatometrie doch eine einmalige Möglichkeiten spezifische Charakteristiken wie den Akkommodationsgrad und das Erweichen des Elastizitätsmoduls von FGL vor allem in ihrer einkristallinen Form zu messen und zu analysieren [58].

4.4.1 Zusammenhang zwischen der Entropie und thermischer Ausdehnung

Koeffizient der thermischen Ausdehnung hängt mit anderen fundamentalen Eigenschaften und Charakteristiken eines Festkörpers zusammen. Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten können deswegen zusätzliche Informationen über diese Charakteristiken liefern.

Da die gemischten Ableitungen von dem thermodynamischen Potential $F(T, p)$:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial p}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \cdot \alpha_V \quad (4.4.2)$$

identisch sind, ergibt sich ein wichtiger Zusammenhang zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_V und der Druckabhängigkeit der Entropie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V \cdot \alpha_V. \quad (4.4.3)$$

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

$$\varepsilon(T, \sigma) \equiv \ln\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right), \quad (4.4.4)$$

wobei L die Länge des Kristalls in eine Richtung ist.

Wirkt auf ein Kristall kein hydrostatischer Druck, sondern eine uniaxiale mechanische Spannung σ_i in eine beliebige Richtung j ($j \neq i$), wird die Reaktion des Kristalls auf diese Wirkung durch einen Kompressibilitätskoeffizienten κ_{ij} in seiner Tensorform beschrieben:

$$\kappa_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \sigma_j} \right)_{T, \sigma'} . \quad (4.4.5)$$

Bei kleinen Spannungen (*in elastischem Bereich*) gilt es:

$$\vec{\varepsilon} = \kappa \cdot \vec{\sigma} \text{ oder } \vec{\sigma} = \kappa^{-1} \cdot \vec{\varepsilon} \equiv c \cdot \vec{\varepsilon} , \quad (4.4.6)$$

wobei $c \equiv \kappa^{-1}$ (*beide sind Tensoren zweiter Stufe*) der Elastizitätstensor ist. In dieser Betrachtung wird Gleichung (4.4.3) im Zusammenhang mit den Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung:

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \cdot \left(\frac{\partial L_i}{\partial T} \right)_{\sigma} \quad (4.4.7)$$

als Spannungsabhängigkeiten der Entropie umgeschrieben:

$$\alpha_i = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_i} \right)_{T, \sigma'} \text{ oder } dS_{T, \sigma'} = \alpha_i \cdot \varepsilon \cdot d\sigma_i \quad (4.4.8)$$

wobei σ' alle anderen außer σ_i möglichen Tensorkomponenten der mechanischen Spannung in verschiedenen Richtungen bezeichnet. Dies bedeutet, dass die in isothermen Versuchen der pseudoelastischen Verformung mit einaxigen mechanischen Spannungen σ' durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung (2.1.7) berechnete Umwandlungsentropie kann sich von den kalorimetrisch gemessenen Entropiewerten wesentlich oder auch minimal unterscheiden.

4.4.2 Elastizitätsmodul und thermische Ausdehnung

In der theoretischen Abhandlung [58] wurde der Zusammenhang zwischen dem Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung α_i und dem Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls $\frac{dG}{dT}$ verdeutlicht. Die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers widerspiegeln das Wechselwirken der das Kristallgitter dieses Körpers bildenden Atome. Das Wechselwirken wird durch ein Modellpotential in der Form dargestellt, die experimentell gemessenen Werten am nächsten entspricht bzw. sie und ihr Verhalten am besten beschreibt. Eine der am meisten verwendeten Formen des Modellpotentials ist folgende:

$$U(r) = \frac{a}{r^m} - \frac{b}{r^n}, \quad m > n; \quad a, b > 0 \quad (4.4.9)$$

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

Aus dem Gleichgewichtsbedingung bei $r = r_0$, wo das Potential (4.4.9) ein Minimum aufweist:

$$U'(r_0) = -\frac{am}{r_0^{m-1}} + \frac{bn}{r_0^{n-1}} = 0, \quad (4.4.10)$$

bekommt man den Wert für $r_0 = \left(\frac{am}{nb}\right)^{\frac{1}{m-n}}$, sodass die Gleichgewichtswerte des Potentials und aller k seiner Ableitungen bei $r = r_0$ können folgendermaßen berechnet werden:

$$U(r_0) = \frac{a(1-\frac{m}{n})}{r_0^m} < 0, \quad (4.4.11)$$

$$\begin{aligned}
U^{(k)}(r_0) &= \frac{(-1)^k}{r_0^k} \cdot \frac{mn}{n-m} \left[\prod_{i=0}^{k-1} (m+i) - \prod_{i=0}^{k-1} (n+i) \right] U(r_0) = \\
&= (-1)^k \cdot K(k) \cdot \frac{U(r_0)}{r_0^k}, \quad (4.4.12)
\end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned}
U(r) &= U(r_0) + \frac{1}{2} U''(r_0) \cdot (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} U'''(r_0) \cdot (r - r_0)^3 + \dots \\
U'(r) &= U''(r_0) \cdot (r - r_0) + U'''(r_0) \cdot (r - r_0)^2 + \dots \approx U''(r_0) \cdot (r - r_0) \quad (4.4.13) \\
U''(r) &= U''(r_0) + U'''(r_0) \cdot (r - r_0) + 2U^{(4)}(r_0) \cdot (r - r_0)^2 + \dots \approx U''(r_0) + U'''(r_0) \cdot (r - r_0).
\end{aligned}$$

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

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

Der Elastizitätsmodul G kann aus dem hookeschen Gesetz $\sigma = G \cdot \varepsilon$, $G = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ und der Form des Potentials $U(r)$ (4.4.9) ermittelt werden, wenn man die elastische 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:

$$\varepsilon = \frac{r - r_0}{r_0}, \quad \sigma = \frac{F}{A} = \frac{-U'(r)}{r_0^2}, \quad G = \frac{1}{r - r_0} \cdot \frac{-U'(r)}{r_0}. \quad (4.4.14)$$

Aus (4.4.14) bekommt man mit Berücksichtigung der Gleichung (4.4.13) die Proportionalität des Gleichgewichtselastizitätsmoduls G_0 bei dem absoluten Nullpunkt $T = 0K$ (ohne Wärmeschwingungen $r = r_0 = const$) und des Elastizitätsmoduls G bei einer Temperatur T der zweiten Ableitung des Potentials:

$$G_0 \equiv G(r_0) = \frac{-U''(r_0)}{r_0} \quad \text{und} \quad G \equiv G(r) = \frac{-U''(r)}{r}. \quad (4.4.15)$$

Jetzt können die Elastizitätsmoduländerung mit dem Temperaturanstieg vom Nullpunkt bis zur Temperatur T und somit seinen Zusammenhang mit der linearen thermischen Ausdehnung mithilfe der zweiten Ableitung vom Modellpotential (4.4.9) mit Berücksichtigung (4.4.13) folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{G - G_0}{G_0} = \frac{U'''(r_0)}{U''(r_0)} (r - r_0) = -\frac{K(k=3)}{K(k=2)} \cdot \frac{(r - r_0)}{r_0} = -k_1 \cdot \alpha \cdot T \quad 4.4.16$$

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

Differenziert man die Gleichung (4.4.16) über Temperatur, bekommt man den Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls $\frac{dG}{dT}$ und dem Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung α :

$$\alpha = -\frac{k_1^{-1}}{G_0} \cdot \frac{dG}{dT}. \quad (4.4.17)$$

Der Koeffizient der linearen thermischen Ausdehnung ist also eine der grundlegenden Charakteristiken eines Festkörpers. Sein Verhalten lässt bestimmte Rückschlüsse über die anderen internen Parameter wie Entropie oder Elastizitätsmodul bei Änderungen der intensiven Zustandsgrößen (*Temperatur, Spannung*) ziehen. Andererseits lässt die Analyse von anderen bekannten Umwandlungscharakteristiken bestimmte Vorhersagen über die lineare thermische Ausdehnung machen.

Also, weist die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls in prämartensitischem Temperaturbereich ein anomales direkt mit Veränderungen des atomaren Wechselwirkungspotenzials $U(r)$ zusammenhängendes Verhalten wie sein Erweichen $\frac{dG}{dT} \geq 0$ auf, ist es am Vorzeichen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha \leq 0$ bei Dilatationsmessungen zu erkennen.

Da sich die theoretische Analyse oben in keinster Weise auf FGL bezieht, gelten deren Schlussfolgerungen für alle metallischen Legierungen, deren Elastizitätsverhalten durch das Lenard-Jonson-Potential (4.4.9) beschrieben werden kann. So gilt es aus (4.4.17) folgende Allgemeinaussage: Weist eine Legierung in einem Temperaturbereich das Invar-Verhalten $\alpha = 0$ auf, ist es in demselben Temperaturbereich auch das Elinvar-Verhalten $\frac{dG}{dT} = 0$ zu erwarten.

4.4.3 Längeänderungen im Zweiphasentemperaturbereich

Das Ziel der dilatometrischen Untersuchungen von FGL ist es eigentlich nicht die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der reinen Austenit- und Martensitphasen an sich zu ermitteln, und wenn, dann nur in der Nähe von Umwandlungs-

temperaturen angesichts der oben betrachteten Zusammenhänge mit anderen Parametern. Das Hauptaugenmerk richtet sich auf das Dilatationsverhalten von FGL eben in Temperaturbereichen der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen.

Tabelle 1 Zusammensetzung (at%), Kristallinzustand, Umwandlungstyp, Probenlängsachsenorientierung $[hkl]_A$ und die Ausgangslänge L_0 , von untersuchten FGL-Proben

Nr.	kristalliner Zustand	Umwandlungstyp	Cu	Al	Zn	Mn	Ni	Ti	$[hkl]_A$	L_0 , mm
1	Mono	$B2 \leftrightarrow 9R$	68.0	15.0	16.0	---	---	---	100	9,6
2	Mono*	$B2 \leftrightarrow 9R$	68.6	20.7	---	10.7	---	---	110	9,5
3	Mono	$B2 \leftrightarrow 9R$	70.7	24.9	---	---	4.4	---	110	9,6
4	Mono** (rod)	$B2 \leftrightarrow 9R$	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

**Czochralski-Verfahren

Verschiedene FGL-Proben (**Tabelle 1**) wurden mit diesem Zweck dilatometrisch untersucht. Die martensitischen Umwandlungen dieser FGL sind in §4.3.1 bereits beschrieben worden. Alle dilatometrischen Proben hatten planparallel geschliffene Endungen. Alle Einkristalle wurden nach Bridgman-Verfahren und nur die $Cu - 24.7at\% Al - 4.7at\% Ni$ -Einkristalle nach Czochralski-Verfahren gezüchtet.

Die Längeänderungen wurden bei unterschiedlichen, während jeder Messung konstant gehaltenen Abkühl- und Aufheizraten (*Scangeschwindigkeiten*) in Temperaturbereich $(-100 \div +300)^\circ C$ in einem NETZSCH-Dilatometer mit Verwendung des Tieftemperaturmeselementes gemessen. Ein darüber geschobener waagerechter Rohrofen mit einem durch den flüssigen Stickstoff kühlbaren Mantel ermöglichte die Temperaturänderung der ganzen Messzelle mit dem Probenhalter. Das Thermoelement kontaktierte direkt die Oberfläche der Messprobe, wobei

ein guter Wärmekontakt durch eine Thermopaste gesichert wurde. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden mithilfe der im Dilatometer integrierten Software „Thermal Analysis“ aus den Messdaten berechnet.

Alle experimentell ermittelten und berechneten Werte sind in die Tabelle 2 für alle untersuchten FGL zusammengeführt. In den Spalten Tabelle 2 sind sowohl absolute Verlängerungen $\Delta L = L - L_0$ in μm als auch relative Verlängerungen

von Proben (*Dilatation* $\varepsilon_d = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100\%$) und die Koeffizienten der linearen ther-

mischen Ausdehnung in reinen Austenit- ($\alpha^{A'}$) und Martensitphasen (α^{M^P}) sowie in Zweiphasentemperaturbereichen während der Hin- ($\alpha^{A'M^P}$) und Rückumwandlungen ($\alpha^{M^PA'}$) angegeben.

Die Werte in den Zweiphasentemperaturbereichen widerspiegeln vielmehr kinetische Charakteristiken der Umwandlung, als die thermische Ausdehnung von Zweiphasenmischungen. Man spricht hier von Umwandlungs- bzw. Verformungsgeschwindigkeiten, denn:

$$\frac{\alpha^{A'M^P}}{\alpha^{M^PA'}} = \frac{d\varepsilon^{A'M^P}}{\dot{T} \cdot dt} / \frac{d\varepsilon^{M^PA'}}{\dot{T} \cdot dt} = \frac{\dot{\varepsilon}^{A'M^P}}{\dot{\varepsilon}^{M^PA'}}, \quad (4.4.18)$$

wobei \dot{T} die konstante für jede Messung vorprogrammierte Scangeschwindigkeit und

$$\dot{\varepsilon}^{A'M^P/M^PA'} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{d\Delta L^{A'M^P/M^PA'}}{dt} \quad (4.4.19)$$

eben die Geschwindigkeit der Längeänderung während der Umwandlung sind.

Unterschiedliche Werte $\alpha^{A'M^P}$ und $\alpha^{M^P A'}$ weisen außerdem auf Asymmetrie der Hystereseschleifen hin. So kann ein quantitatives dimensionsloses Maß der Asymmetrie von Hystereseschleifen eingeführt werden:

$$A_H = \frac{\alpha^{A'M^P}}{\alpha^{M^P A'}} \quad (4.4.20)$$

Bei $A_H = 1$ ist die Hystereseschleife ideal symmetrisch. Die auf diese Weise berechneten Asymmetriemaße sind in die Tabelle 2 ebenfalls eingeführt und zeigen, dass nur die Hystereseschleife der Probe 3 symmetrisch ist. Die meisten anderen Hystereseschleifen sind asymmetrisch, wobei beide Fälle $A_H < 1$ (Proben 1, 2, 7), d. h. die Hinumwandlung ist langsamer als die Rückumwandlung, und $A_H > 1$ (Proben 4, 5, 6) mit umgekehrtem Verhalten vorhanden sind.

Tabelle 2. Längeänderung ΔL (μm), Dilatation ε_d (%) und Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung in austenitischem, martensitischem und Zweiphasenzuständen

Nr.	ΔL	ε_d	$\alpha^{A'}$ $\times 10^6$	$\alpha^{A'M^P}$ $\times 10^6$	α^{M^P} $\times 10^6$	$\alpha^{M^P A'}$ $\times 10^6$	A_H	k_a
1:	+3,7	+0,04	18,0	-170	7,0	-240	0,7	0,994
	-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:								0,997
B19'	+2,4	+0,02	25,0	-22	12,0	-30	0,7	0,990
R	+4,0	+0,03		--	10,0	-210	--	

Die gemessenen und berechneten Parameter wie die Längeänderung und der Koeffizient der linearen thermischen Ausdehnung unterscheiden sich nicht nur nach ihren Größen, wie man es aus der Tabelle 2 und auf den Grafiken (**Abb. 17** und **18**) sehen kann, sondern auch nach ihren Vorzeichen.

Das Vorzeichen weist darauf hin, ob eine Verkürzung ($-\Delta L$, $+\alpha$) oder eine Verlängerung ($+\Delta L$, $-\alpha$) der Probe während der Umwandlung stattfindet. Im Zweiphasentemperaturbereich der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen gilt es für den Ausdehnungskoeffizienten dieselbe wie in (1.5) additive Zweiphasenregel:

$$\alpha^{A'M^P/M^PA'} = (1-z) \cdot \alpha^{A'} + z \cdot \alpha^{M^P}. \quad (4.4.21)$$

Das heißt, falls die Ausdehnungskoeffizienten des Austenits und des Martensits gleich sind ($\alpha^{A'} \approx \alpha^{M^P}$, $\alpha^{A'M^P/M^PA'} = \alpha^{A'}$), werden keine Abweichungen der Dilatationsmesskurve von deren linearen Verlauf ($\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot T$) in Temperaturbereichen der martensitischen Umwandlungen registriert.

Die Abweichungen in der Form einer Umwandlungshystereseschleife (**Abb. 17 und 18**) werden im Dilatometer nur dann registriert, wenn eine nicht akkommodierte martensitische Verformung (3.2.1) als resultierende spontane Probenverformung (*Dilatation*) in Richtung deren Längsachse während der Umwandlungen vorhanden ist:

$$\varepsilon_d = \varepsilon_{el}^{M^P} = \frac{\Delta L}{L_0} = \mu \cdot \gamma_M (1 - k_a) \cdot z \quad (4.4.22)$$

wobei γ_M die primäre martensitische Gitterverformung (**Abb. 2 b**); k_a Akkommodationsgrad und $\mu = \cos \xi \cdot \cos \zeta$ der schmidische Orientierungsfaktor sind.

Der Akkommodationsgrad k_a kann experimentell aus Dilatationsmessungen folgendermaßen ermittelt werden:

$$k_a = \left(1 - \frac{|\varepsilon_d|}{\varepsilon_{\max}^M}\right), \quad (4.4.23)$$

wobei ε_{\max}^M die maximale experimentell, z. B. aus den ($\sigma - \varepsilon$)-Diagrammen der

pseudoelastischen Verformung ermittelte martensitische Verformung ist.

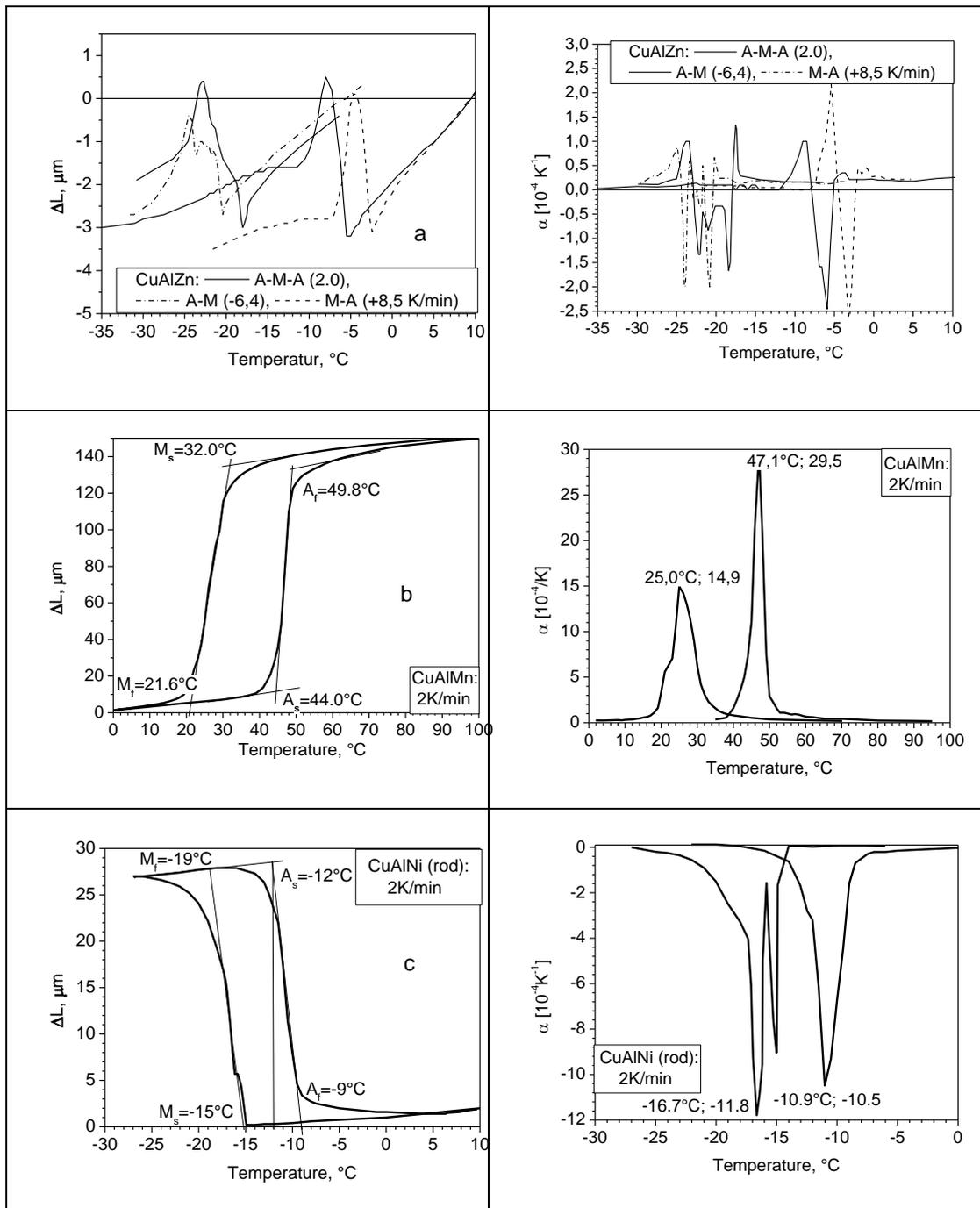


Abb. 17. Typische Dilatogramme für die ($\text{Cu} - \text{Al}$)-Basis FGL und die denen entsprechenden linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{A'M^P/M^P A'}$ (rechts) in den Zweiphasentemperaturbereichen.

Der durch die Dilatation ε_d berechnete Akkommodationsgrad (3.4.23) ist ein Er-

gebnis der beiden, der strukturellen (*kristallographischen*) und der morphologischen Akkommodationen, deren einzelne Beiträge dilatometrisch nicht zu unterscheiden sind.

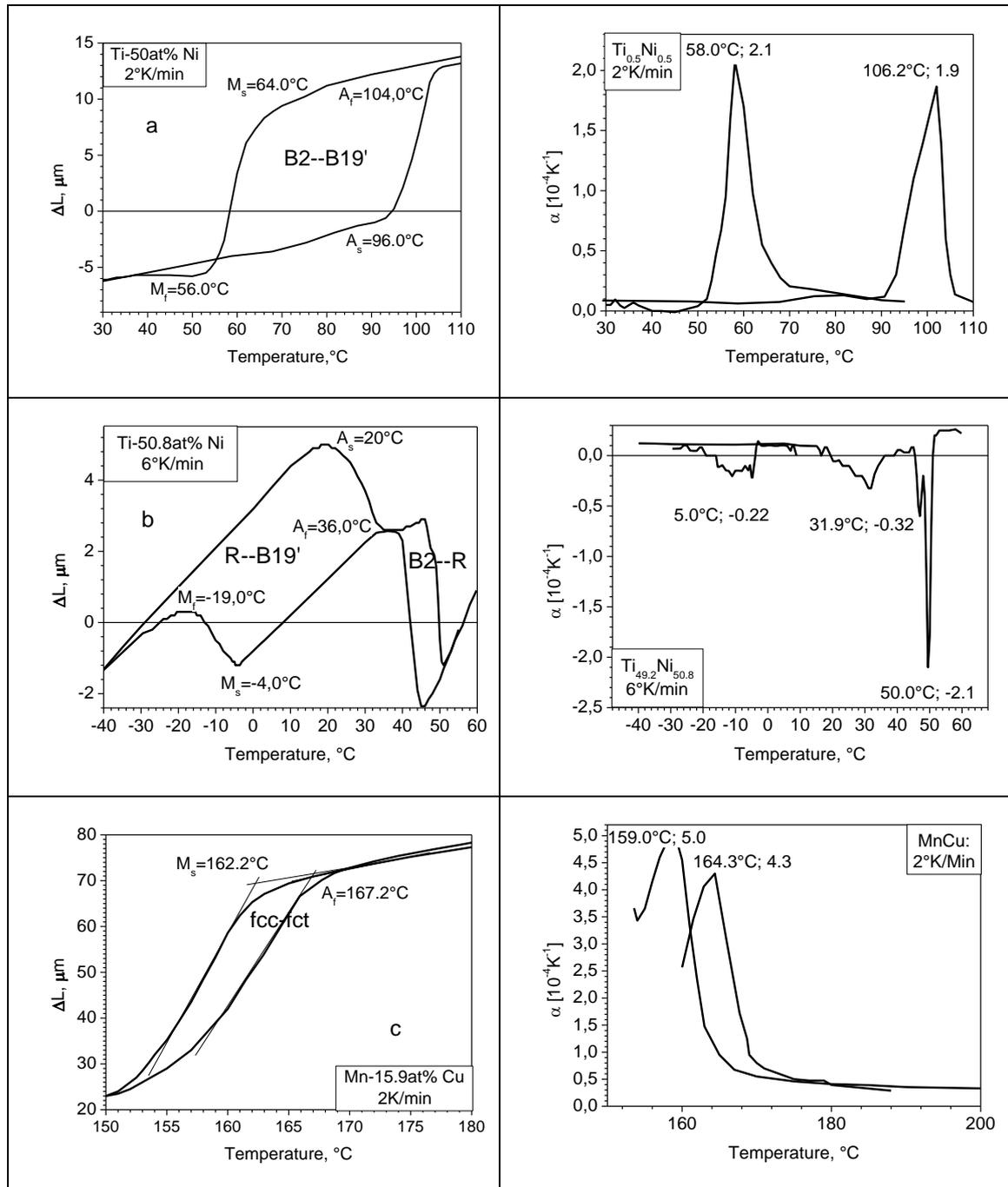


Abb. 18. Typische Dilatogramme für die *NiTi*- und *MnCu*-FGL-Proben und die denen entsprechenden (*rechts*) Linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha^{A'M^P/M^P A'}$ in den Zweiphasentemperaturbereichen [58].

Trotzdem können deren Einwirkungen angesichts der Dilatationsgröße und des Vorzeichens des Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung analysiert werden.

Die Anzahl von sekundären invarianten Verschiebungen von Atomebenen in einer Martensitpolydomäne (*Abb. 2 b*), die zur Bildung von internen Zwillingen (*Abb. 2 c, d*) führen, ist a priori von der auf die Martensitmakromonodomäne in der Schubebene wirkenden mechanischen Schubspannung $\tau = \sigma \cdot \mu$ abhängig. Die Spannung σ ist dabei die der Probenlängsachse entlang wirkende mechanische Außenspannung oder auch die auf eine Martensitpolydomäne aus ihrer Umgebung der Längsachse entlang wirkende Innenspannung.

Der Winkel zwischen der Längsachse der einkristallinen Probe und der Normale zu der Schubebene wird im schmidischen Orientierungsfaktor (4.4.22) als ξ und der Winkel zwischen der Längsachse und der Schubrichtung als ζ gezeichnet. Bei $\xi = \zeta = \frac{\pi}{4}$ ist die Schubspannung maximal $\tau = \frac{1}{2}\sigma = \tau_{\max}$.

So wird das Verhalten des Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung in Zweiphasentemperaturbereichen $A'M^P / M^P A'$ durch die in (4.4.22) beteiligten Parameter der Martensitphase dominiert und nicht durch die konventionellen Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung des Austenits und des Martensits (4.4.21) bestimmt:

$$\alpha^{A'M^P / M^P A'} = \mu \cdot \gamma_M (1 - k_a) \cdot \frac{dz}{dT} - \mu \cdot \gamma_M \cdot z \cdot \frac{dk_a}{dT}, \quad (4.4.24)$$

was das Verständnis und die Analyse der in diesen Bereichen experimentell gemessenen Dilatationseffekte ermöglicht.

4.4.4 Kristallographische Analyse der Umwandlungsdilatation

Bleibt die Stapelfehler- bzw. Zwillingsdichte, die den Akkommodationsgrad in (4.4.23) bestimmen, während der Umwandlung $0 < z < 1$ konstant $\frac{dk_a}{dT} = \frac{dk_a}{dz} \cdot \frac{dz}{dT} = 0$, wird das Vorzeichen des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung durch den ersten Term in (4.4.24) bestimmt. Hier stimmen die Bedingungen $\frac{dz}{dT} < 0$, $(1 - k_a) > 0$ immer, sodann:

1. Der Fall $\alpha^{A'M^P/M^P A'} > 0$ (*Abb. 17, Cu – Al – Mn, B2 ↔ 9R, ⟨110⟩*) tritt nur dann ein, wenn $\mu < 0$ ist bzw. $\cos \xi < 0$ ($270^\circ > \xi > 90^\circ$) und $\cos \zeta > 0$ ($90^\circ > \zeta > 270^\circ$) sind oder umgekehrt;
2. Der Fall $\alpha^{A'M^P/M^P A'} < 0$ (*Abb. 17, Cu – Al – Ni, B2 ↔ 9R, ⟨110⟩*) tritt nur dann ein, wenn $\mu > 0$ ist bzw. $\cos \xi > 0$ und $\cos \zeta > 0$ sind oder umgekehrt.
3. Wechselt der Ausdehnungskoeffizient $\alpha^{A'M^P/M^P A'}$ sein Vorzeichen während der Umwandlung (*Abb. 17, Cu – Al – Zn, B2 ↔ 9R, ⟨100⟩*) bedeutet dies, dass entweder die beiden Terme in (4.4.24) beteiligt sind und sich die Zwillingsdichte während der Umwandlung verändert ($\frac{dk_a}{dz} \neq 0$), oder sich eine andere als *B2 ↔ 9R* Umwandlung durch Anstieg von Innenspannungen in der Austenitmatrix einschaltet.

Die ersten beiden Fälle treten mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein, wenn keine orientierend wirkenden Innen- oder Außenspannungen vorhanden sind.

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

vollkommen ($k_a \approx 1$) ist.

Aus der Gleichung (4.4.24) folgt es, dass der Fall $\alpha^{A'M^P / M^P A'} = 0$ dann eintritt, wenn $k_a = 1$ oder $\mu = 0$ ($\zeta = \frac{\pi}{2}$), d.h. alle Martensitpolydomänen senkrecht zu der Längsachse der Probe orientiert sind und $\frac{dk_a}{dT} = 0$ ist.

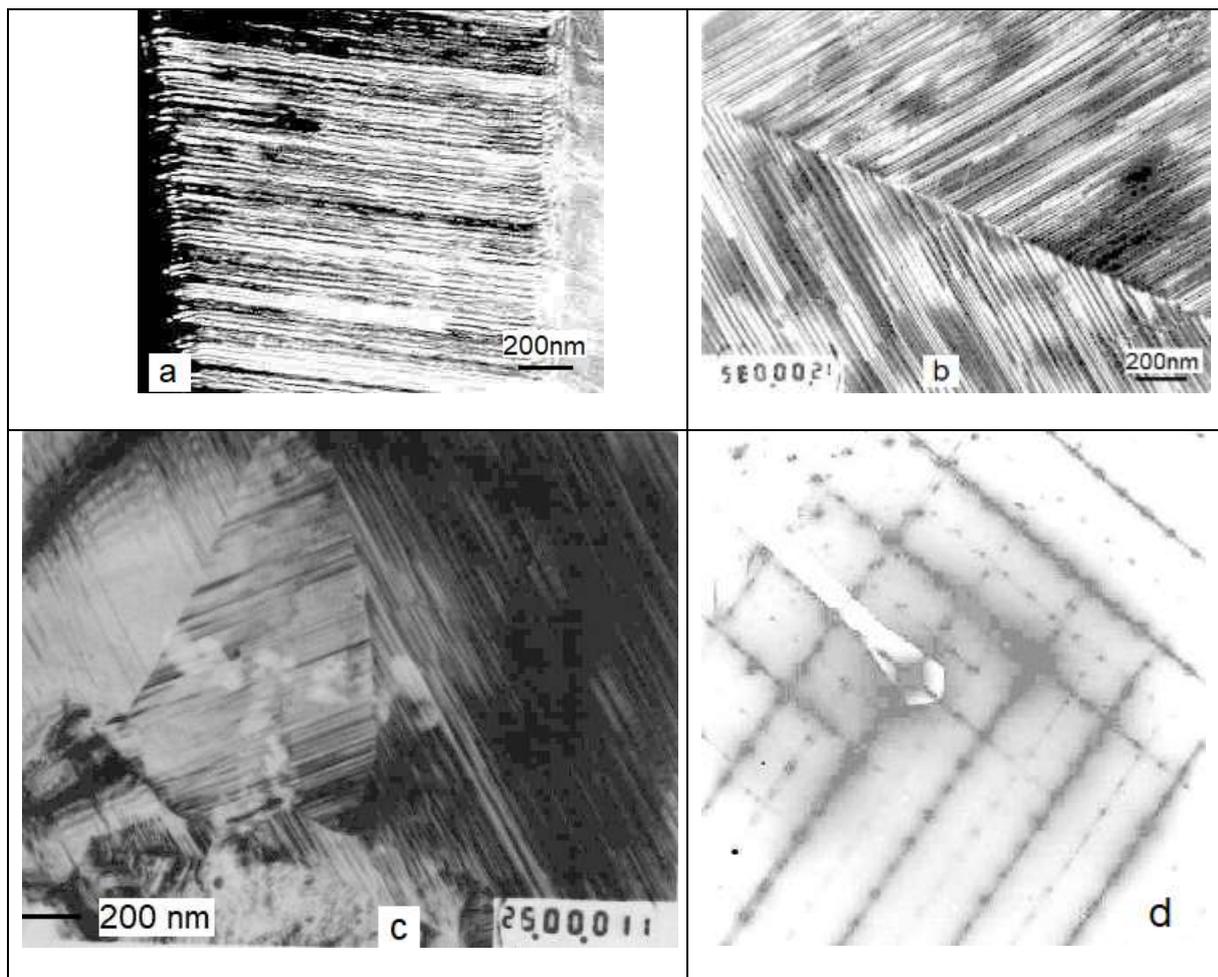


Abb. 19: **a** – eine Martensitpolydomäne mit internen Zwillingen, **b** – eine aus zwei Martensitpolydomänen zusammengewachsene Martensitplatte, **c** – ein aus mehreren Martensitpolydomänen zusammengewachsenes Komplex [9, 14]. Elektronenbeugung vom im Zwillingsverhältnis zweien zusammengewachsenen $9R$ -Martensitpolydomänen (**b**), die Folienfläche $(110)_{9R}$ (**d**).

Die Bedingung $k_a = 1$ bedeutet, dass die Anzahl von positiven und negativen Zwillingsvarianten (*Martensitmikromonodomänen*) und ihre Stärke (**Abb. 2 b**)

gleich sind, und die Bedingung $\frac{dk_a}{dT} = 0$ bedeutet, dass die Stapelfehlerdichte ν_{sf} innerhalb von Martensitpolydomänen und somit der Akkommodationsgrad k_a während der Umwandlung konstant bleiben.

Der Beitrag der Koeffizienten der echten linearen thermischen Ausdehnung von FGL im Zweiphasentemperaturbereichen $\lambda^{A'M^P/M^PA'}$ (4.4.24) ist also bei Dilatationsmessungen nicht zu vernachlässigen, wenn er auch im elastischen Verformungsbereich ($\varepsilon_d < \varepsilon_y \approx 1,5\%$) liegt. Seine Größe beträgt sogar bei $\varepsilon_M = 0,5\%$ oder $\frac{\Delta L}{L_0} = 0,005$ im Temperaturbereich der martensitischen Umwandlung von ca. 10°C einen Ausdehnungskoeffizienten von $500 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, während der konventionelle Ausdehnungskoeffizient nur $17 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ z.B. für *Cu* beträgt.

Den oben betrachteten Beiträgen zu Dilatation liegt vor allem die Zwillingsbildung in Martensitpolydomänen (*Abb. 19 a*) als Ergebnis der strukturellen Akkommodation zugrunde. Die morphologische Akkommodation kommt durchs das elastische Wechselwirken und die Koaleszenz von verschieden orientierten Martensitpolydomänen (*Abb. 19 b, c, d*) zustande. Durch die Koaleszenz wird jede einzelne Martensitpolydomäne von an den Phasengrenzen entstehenden Innenspannungen entlastet, indem sich zwei $A'M^P$ -Phasengrenzen in eine innenmartensitische M^PM^P -Grenzen mit kleineren elastischen Grenzspannungen verwandeln (3.2.9), und dadurch eine Minderung der Zwillingsdichte innerhalb einzelnen Martensitpolydomänen ermöglichen kann.

In der Tabelle 3 sind alle Beiträge zur Dilatation in Richtung $\langle 110 \rangle_{B2}$ -Achse als Projektionen der Scherverformungen in allen möglichen Schubsystemen auf

diese Achse zusammengefasst, welche die 12 verschiedenen Orientierungsvarianten von Martensitpolydomänen bilden.

Tabelle 3. Beiträge zur Dilatation in Richtung $\langle 110 \rangle$ -Achse von Verschiebungen in 12 möglichen Schubsystemen

Schubebene	(110)	(110)	(1 $\bar{1}$ 0)	(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 Richtung $\langle 110 \rangle$	$+\gamma_M$	$-\gamma_M$	0	0	$+0.5\gamma_M$	$-0.5\gamma_M$

Tabelle 3. Fortsetzung:

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

Aus der Tabelle 3 ist es nachvollziehbar, wie negative oder positive Verformung einer einkristallinen Probe in Richtung $\langle 110 \rangle_{B2}$ zustande kommt, und wie eine komplette oder partielle Akkommodation der martensitischen Gitterverformung γ_M innerhalb des ganzen Probenvolumens durch das elastische Wechselwirken und die Koaleszenz von unterschiedlich orientierten Martensitpolydomänen stattfindet. Abbildung **19 b** zeigt z.B. eine aus zwei zusammengewachsenen Martensitpolydomänen bestehende Martensitplatte. Die Schubsysteme $(101)\langle 101 \rangle$ und $(\bar{1}01)\langle \bar{1}01 \rangle$ in beiden Martensitpolydomänen liegenden senkrecht zueinander, sodass deren Scherverformungen $+0.5\gamma_M$ und $-0.5\gamma_M$ einander an der gemeinsamen $M^P M^P$ -Grenze als der Habitus der resultierenden Martensitplatte kompensieren.

Alle oben diskutierten Umwandlungsspezifiken einschließlich der Wärmeeffekte und Akkommodationsprozesse bestimmen die Umwandlungskinetik, die

nicht unbedingt atherm und in dem Sinne thermoelastisch sein muss. Die Geschwindigkeit der martensitischen FGL-Umwandlungen ist dadurch viel kleiner als die Schallgeschwindigkeit der klassischen explosiven martensitischen Umwandlung in Stählen bei deren Abschreckung.

Die Akkommodationsprozesse entspannen die $A'M^P$ -Phasengrenzen unter die Spannungsgrenze des plastischen Fließens σ_y und bewahren dadurch ihre Kohärenz und Mobilität. Diese liegt den einzigartigen Memory-Effekten in FGL zugrunde.

4.5 Mechanische Hysterese

4.5.1 Quasiplastizität, Ferro- und Pseudoelastizität

Maximal informativ fürs Verständnis des Verhaltens von FGL ist die Untersuchung der ferroelastischen Hysterese an Einkristallen. In diesem Fall sind die Keimbildung, Umwandlungswärmeeffekte und Einwirkung von Kristallinen- und Phasengrenzen ausgeschlossen. Das Verhalten einer FGL-Probe in komplett martensitischem Zustand unter der einachsigen zyklischen Zug-Druck-Belastung wird im Unterschied zur „*Quasiplastizität*“ und aus im Folgenden erklärten Gründen mit einem speziellen Begriff „*Ferroelastizität*“ bezeichnet.

Einachsige Zug-Belastungen σ_t einer FGL-Probe bei einer konstanten Testtemperatur in martensitischem Temperaturbereich $T < M_f = const$ führt ab einer kritischen Spannungsgrenze $\sigma_{qy}^{M^P}$ zur makroskopischen Verformung ε_q (**Abb. 20 a**).

Die Verformung ist bei der Testtemperatur irreversibel, also nach der Entlastung und die Rückstellung der elastischen Verformung ähnlich wie die plastische Verformung der Probe erhalten bleibt. Dieses Verhalten wird deswegen

„Quasiplastizität“ genannt, und die Verformung selbst als „quasiplastisch“ bezeichnet.

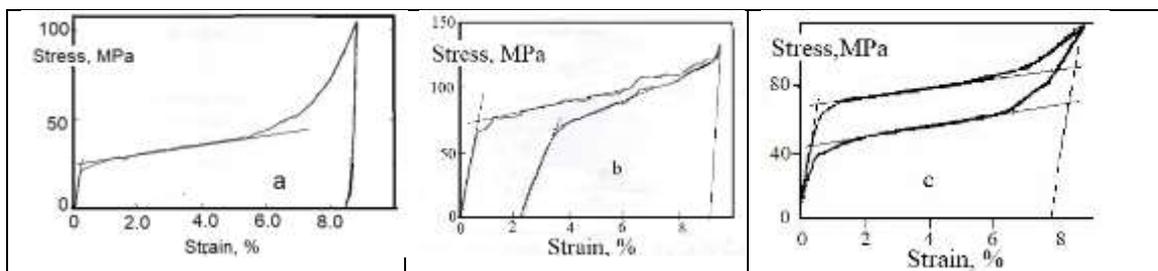


Abb. 20. Quasiplastische Verformung eines $Cu-13.4at\%Al-4.0at\%Ni$ - $\langle 100 \rangle$ -Einkristalls in martensitischem Zustand $T < M_f < T_0'$ (a), gemischte Verformung des gleichen Einkristalls im Zweiphasentemperaturbereich $M_f < T < A_f$ (b) und pseudoelastische Verformung eines $Cu-15.2at\%Al-16.6at\%Zn$ - $\langle 100 \rangle$ -Einkristalls in austenitischem Zustand $T > A_f > T_0'$ (c).

Die FGL-Probe bleibt in diesem quasiplastisch verformten Zustand, weil der Martensit als Verformungsträger bei den Temperaturen unter den Gleichgewichtstemperaturen $T < T_0' < T_0$ sowohl in seinem monodomänen als auch in seinem polydomänen Zustand stabil ist (Abb. 1 a, b). Beim Erwärmen über den Temperaturbereich $(A_s \div A_f) > T_0'$ hinauf findet martensitische Rückumwandlung des durch einachsige Zug-Spannung teilweise monodomänisierten $(M^{m+} + M^p)$ -Martensits in den metastabilen Austenit $(M^{m+} + M^p) \rightarrow A'$. Die quasiplastische martensitische Verformung wird dabei durchs Verschwinden des Verformungsträgers zurückgestellt. So beobachtet man den Einweg-Memoryeffekt [1-3].

Der Einweg-Memoryeffekt lässt sich am Schema in Abbildung 2 a (zweite Ebene) besser veranschaulichen. Wird eine Martensitpolydomäne als Endprodukt der spannungsfreien thermo-induzierten martensitischen Umwandlung durch eine ausreichende Außenspannung $\sigma_{qy}^{M^p} < \sigma_t < \sigma_y^{M^+}$ beansprucht, findet die qua-

siplastische Verformung des polydomänen Martensits statt. In diesem Spannungsbereich sind die Bezeichnungen $\sigma_{qy}^{M^P}$ für die Fließgrenze der quasiplastischen Verformung, die in Abbildung 20a als Schnittpunkt der extrapolierten Elastizitäts- und Fließlinien gezeigt ist, und $\sigma_y^{M^+}$ für die Fließgrenze der wahren plastischen Verformung des durch die Zug-Spannung σ_t monodomänisierten Martensits eingeführt worden.

Die quasiplastische martensitische Verformung erfolgt durch die Bewegung von partiellen Versetzungen, die zur Umorientierung von Zwillingsvarianten in jeder Martensitpolydomäne führt. Diese Verformung kann deswegen durch einen Umorientierungsfaktor $0 \leq r_{tw} = (1 - \nu_{tw}) \leq 1$ definiert werden:

$$\varepsilon_q(\sigma) \equiv \varepsilon_M = r_{tw}(\sigma) \cdot \mu \cdot \gamma_M. \quad (4.5.1)$$

Die Definition basiert auf der Ähnlichkeit mit dem Akkommodationsgrad in (4.4.23), durch den die Dilatation bestimmt wird.

Der ursprünglich zum Begriff „Formgedächtnis“ (*shape memory*) führende Einweg-Memoryeffekt ist ein der meistbekanntesten und der spektakulärsten im gesamten Spektrum von Memory-Effekten: Eine stark verformte Metall-Probe stellt bei einer unwesentlichen Erwärmung ihre ursprüngliche Form wieder her. Der Effekt wird experimentell auch am meisten untersucht und praktisch angewendet (**Anhang 1**) [59-62].

Das Problem bei der Anwendung des Formgedächtniseffekts (FGE) liegt an seiner Einmaligkeit, also am Zusatz „Einweg“. Bei nachfolgenden Abkühlungs-Erwärmungs-Zyklen passieren also keine Formänderungen mehr. Um so eine Formänderung zu wiederkehrenden Arbeitszyklen zu zwingen, bedarf es der Wiederherstellung seiner Tieftemperaturform durch erneute quasiplastische Verformung

des Martensits. Das Memory-Element wird dafür mit einem Bias-Element gekoppelt, dessen Gegenkraft für die quasiplastische Martensitverformung beim Abkühlen sorgt [63-65].

Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn eine konstante Last $P[N]$ (*ein Gewicht*) an ein Memory-Element angebracht wird (**Abb. 21 a**). Das Memory-Element ändert dann seine Form reversibel bei zyklischen Temperaturänderungen: Es nimmt seine Tieftemperaturform an während der Abkühlung unter die lokale Gleichgewichtstemperatur $T < T_0'$ durch die Umwandlung des metastabilen Austenits in den unter der konstanten Zug-Last monodomänisierten Martensit (**Abb. 2 a, erste Ebene, erster Schritt**) und es nimmt seine ursprüngliche Hochtemperaturform an während der Erwärmung über die lokale Gleichgewichtstemperatur $T > T_0'$ durch martensitischer Rückumwandlung mit steigender Rückstellungskraft (**Abb. 21 b**).

Die Rückstellung der ursprünglichen Hochtemperaturform passiert dabei gegen die Außenlast P , sodass eine mechanische Arbeit $A(T)$ geleistet wird:

$$a(T) = \frac{A(T)}{m} = \frac{P \cdot \Delta L(T)}{m} = \frac{1}{\rho} \sigma \cdot \varepsilon_q(T), \quad (4.5.2)$$

wobei $a \left[\frac{J}{kg} \right]$ spezifische (*pro Masseneinheit*) Arbeit, $S [m^2]$, $L_0 [m]$, $V_0 [m^3]$, $\rho [kg \cdot m^{-3}]$ und $\Delta L [m]$ Querschnitt, Anfangslänge, Volumen, Dichte und reversible Längeänderung des Memory-Elements sind.

Den Einweg-Memoryeffekt kann also thermodynamisch als eine von der Temperatur abhängige Rückstellung der durch eine Außenspannung oder durch eine

konstante Last bei Temperaturen $T < (M_s \div M_f) < T_0'$ erzeugten quasiplastischen Verformung einer FGL-Probe bei deren Erwärmen über eine Temperatur $T > (A_s \div A_f) > T_0'$ ohne Außenspannung bzw. unter einer konstanten Last ($\sigma \geq 0 = const$) definiert werden:

$$\varepsilon_q(\sigma > \sigma_{qy}) \Big|_{T < T_0'} = \varepsilon_r(T > T_0') \Big|_{\sigma},$$

(4.5.3)

wobei ε_r wiederherstellbare martensitische Verformung, die sich von ε_q unterscheiden kann, falls ein Teil der quasiplastischen Verformung aus welchen auch immer Gründen irreversibel bleibt.

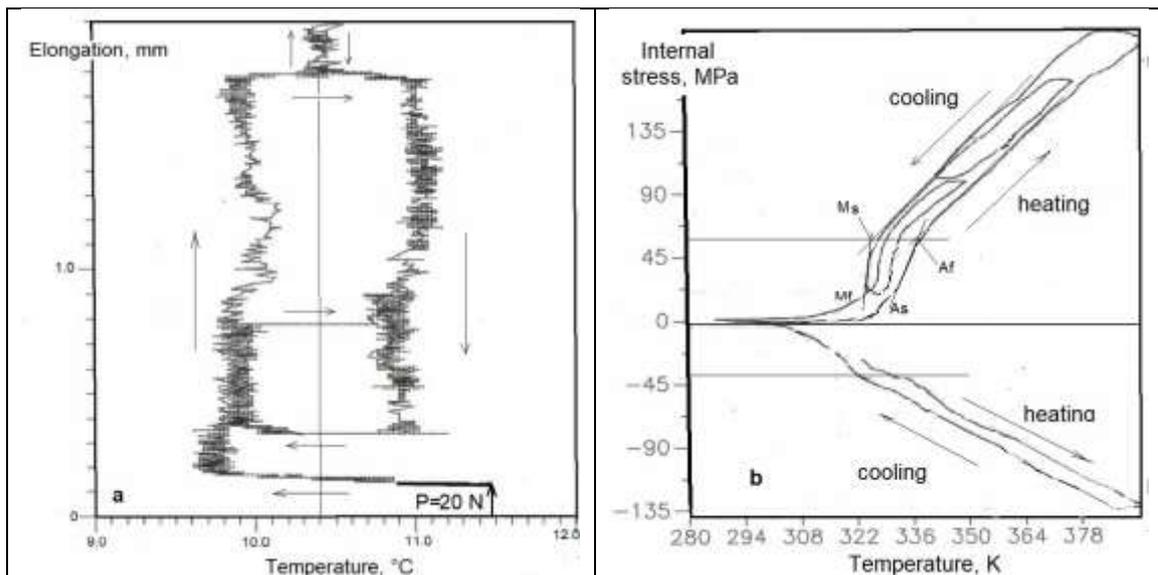


Abb. 21. Isostress ($\sigma = const$)-isotherme ($T = const$) Hin- und Rückumwandlungen eines $Cu - 13.2at\% Al - 16.6at\% Zn - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls (a) unter konstanter Last ($P = 20 N$); Kraft-Memoryeffekt beim Kühlen und Erwärmen eines festgeklemmten ($\varepsilon_q = const$) $Cu - 24.7at\% Al - 4.7at\% Ni - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls (b).

Noch eine Variante der Formgedächtniseffekte kann in solchen Strukturschemata (Abb. 2 a) nicht abgebildet werden, nämlich der Kraft-Memoryeffekt, welcher auch für die Rückstellung der quasiplastischen Verformung gegen eine Außenkraft wie oben zuständig ist. Wird eine quasiplastisch verformte FGL-Probe

in ihrer Tieftemperaturform während des Erwärmens über den Temperaturbereich festgehalten ($\varepsilon_q = \text{const}$), entstehen darin innere Spannungen (Abb. 21 b), welche zunächst die plastische Fließgrenze und dann auch die Bruchgrenze des Martensits bei der Bruchtemperatur übersteigen und zur Selbstzerstörung der Probe führen können (**Anhang 2**).

Die Steigung der Innenspannung im Temperaturbereich $A_f < T < T_B$ ($\sigma > 60 \text{ MPa}$) entspricht wiederum dem Clausius-Clapeyron-Verhältnis (2.1.7)

$\frac{d\sigma(T)}{dT} \approx 2.4 \frac{\text{MPa}}{\text{K}}$ (Abb. 21 b). Die daraus berechnete Umwandlungsentropie

$$\Delta S^{9R \rightarrow B2} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\sigma}{dT} \cdot \varepsilon_q \approx 24 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad \text{bei Werten: } \rho \approx 8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3,$$

$\varepsilon_q \approx 0.08$ für $\text{Cu} - 24.7 \text{ at\% Al} - 4.7 \text{ at\% Ni}$ - $\langle 100 \rangle$ -Einkristalle stimmt mit der aus den kalorimetrischen Messungen (4.3.4) gut überein. Der Kraft-Memoryeffekt ist in elektrischen Bruchsicherungen mit Memory-Einsatz, z.B. für elektrische Netze gegen Überlastungen und Kurzschlüsse anwendbar [66 – 69, **Anhang 2**].

Reversible zyklische Verformung eines Memory-Elements kann auch ohne Bias-Elemente und ohne Außenspannung (*konstante Last*) stattfinden, wenn ein anisotropes Feld von Innenspannungen $\|\tau_{ij}\|$ durch einige Zyklen der thermoinduzierten Umwandlung unter konstanter Last oder durch andere Trainingsverfahren in dem Memory-Element induziert wird. Als Quelle solcher orientierenden Innenspannungen dienen einzelne durch das Training entstandene Martensitmakromonodomänen mit erhöhten Rückumwandlungstemperaturen, die dadurch aus den reversiblen thermischen Umwandlungszyklen ausschalten.

Diese Fähigkeit von FGL zur spontanen Verformung sowohl beim Erwärmen

als auch beim Abkühlen wird als Zweiweg-Memoryeffekt bezeichnet [1-3] und thermodynamisch ebenso wie der oben beschriebene Einweg-Memoryeffekt ohne Außenlast $\sigma^{ext} = 0$ als ein Spezialfall definiert:

$$\varepsilon = \varepsilon_q(T, \|\tau_{ij}\|) \Big|_{\sigma^{ext}=0}, \quad (4.5.4)$$

wobei der Spannungstensor $\|\tau_{ij}\|$ als ein interner Parameter zu betrachten ist, welcher das durchs Training herbeigefügte Feld der Innenspannungen beschreibt. Die durch den Zweiweg-Memoryeffekt erzeugte martensitische Verformung ist allerdings wesentlich kleiner als die beim Einweg-Memoryeffekt und beträgt nur noch 1% bis 2%. Außerdem kann in diesem Verfahren keine mechanische Arbeit (4.5.2) geleistet werden.

Einen besseren Überblick aller FGE in ihrer Darstellung als thermodynamische Funktionen bietet ähnlich wie das Dreieck-Lernschema zum Ohmschen Gesetz

$\frac{U}{I \cdot R}$ folgendes formal-veranschaulichtes Schema an:

$$\varepsilon \rightarrow \sigma \rightarrow T. \quad (4.5.5)$$

Bedeckt man ein Symbol im Schema (4.5.5) als eine konstant gehaltene Variable, bilden zwei verbliebene Symbole eine FGE-Funktion (*links*) vom Argument (*rechts*). Bedeckt man ε bekommt man interne Spannung $\sigma = \sigma^{int}(T) \Big|_{\varepsilon_r}$ als Funktion von der Temperatur bei konstant gehaltener quasiplastischer Rastverformung, also der Memory-Krafteffekt. Bedeckt man σ bekommt man zurückstellbare quasiplastische Verformung $\varepsilon_r(T) \Big|_{\sigma}$ als Funktion von der Temperatur bei Null- oder konstanter Außenspannung bzw. Last, also der Einweg- (4.5.3) bzw. Zweiweg-Effekt (4.5.4). Bedeckt man T , bekommt man also quasiplastische, ferroelastische oder pseudoelastische Verformung $\varepsilon_{q,f,p}(\sigma) \Big|_{T < T_0, T > T_0}$ als

Funktion von der Außenspannung bei konstanter Temperatur, also Quasiplastizität-, Ferroelastizität- oder Pseudoelastizität-Memoryeffekt.

Das Vorhandensein der aus den Martensitmikromonodomänen bestehenden Substruktur (*Abb. 2 a-d*) mit leicht beweglichen Martensitmikromonodomänengrenzen (*Stapelfehlern*) liegt allen Arten des Formgedächtniseffekts zugrunde und gehört zu den Kriterien der Thermoelastizität. Die Eigenschaften von innenmartensitischen Grenzen bestimmen (§3.2.2) grundlegend Charakteristiken der mechanischen Hysterese von FGL.

Diese Charakteristiken sind in den meisten Experimenten durch Einwirkung von anderen Faktoren wie die Anwesenheit von $A'M^P$ -Phasengrenzen (3.2.14) verkompliziert. Deswegen gibt es so eine Vielfalt von für die Analyse komplizierten Formen und Größen von experimentell ermittelten Hystereseschleifen. Trotz der offensichtlichen Vorteile von Untersuchungen der ferroelastischen Hysterese sind kaum experimentelle Ergebnisse in diesem Bereich vorhanden. Es liegt offenbar an den Durchführungsschwierigkeiten von derartigen Experimenten, welche die Verwendung einer und derselbe Probe für die Zug- und Druck-Belastungen in ferroelastischen Verformungszyklen erfordern.

Um die einachsige Zug-Druck-Belastung einer flachen FGL-Probe durchzuführen, wird diese Probe in eine der Breite, Höhe und Länge des Arbeitsteils der Probe angepasste, in der Kupfer-Thermokamera gefräste Nut eingefügt und durch einen obendrauf befestigten Kupfer-Deckel fixiert. Ein entlang der Probe geschnittener Spalt im Deckel ermöglicht lichtmikroskopische Beobachtungen (*Abb. 22 d*) während der Verformungszyklen und Platzierung eines Thermoelements an die Probenoberfläche. Die Thermokamera ist durch Gummischläuche mit einem Thermostat verbunden und ermöglicht dadurch Einstellung einer konstanten Versuchstesttemperatur. Diese die seitlichen Bewegungen der Probe während der Druck-Belastung verhindernde Vorrichtung sowie relativ kleine für die

ferroelastische Verformung benötigte mechanische Spannungen ermöglichen saubere Zug-Druck-Verformung auch ohne für solche Versuche erforderliche massive Standardproben.

Einachsige Zug-Druck-Belastung des im Temperaturbereich $T_0' < T < T_0$ metastabilen Austenits bewirkt seine Hinumwandlung in eine Martensitmakromonodomäne $A' \rightarrow M^m$ und somit eine makroskopische pseudoelastische martensitische Verformung $\varepsilon_p(\sigma) = \varepsilon_M \cdot z(\sigma)|_T$ (**Abb. 22 a**). Beim Entlasten wandelt sich die Martensitmakromonodomäne zurück in den metastabilen Austenit $M^m \rightarrow A'$ um (**Abb. 2 a, vierte Ebene**). Die makroskopische martensitische Verformung wird durchs Verschwinden des Martensits als Verformungsträgers zurückgestellt, sodass zwei Hystereseschleifen – eine auf der Zug- und eine auf der Druck-Seiten – entstehen. Dieses Verhalten wird als Pseudoelastizität oder manchmal auch wegen der Verformungsgröße als Superelastizität bezeichnet.

Die pseudoelastischen Hystereseschleifen werden also durch zwei pseudoelastische Fließlinien und zwei Elastizitätslinien gebildet (**Abb. 22 a**). Die Steigung der Fließlinien bzw. der ganzen Hystereseschleife wird durch einen energetischen Pseudoelastizitätskoeffizienten wie den in §4.3.3 eingeführten energetischen Thermoelastizitätskoeffizienten $k_T^{A'M^p}$ (4.3.7) beschrieben:

$$k_p \quad \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{1}{\rho} \frac{d\sigma}{d\varepsilon_p} \quad (4.5.6)$$

wobei ρ FGL-Dichte und ε_p die pseudoelastische Verformung sind.

Die Schnittpunkte zwischen den extrapolierten Elastizitäts- und Fließlinien markieren die pseudoelastischen Fließgrenzen $\sigma_{py}^{A'M^{m\pm}}$ bei der Belastung und

$\sigma_{py}^{M^{m\pm}A'}$ bei der Entlastung. Die Gleichgewichtsspannung σ_{p0} wird als der Mittelwert zwischen den beiden Fließgrenzen definiert:

$$\sigma_{p0}(T) = \frac{\sigma_{py}^{A'M^{m\pm}}(T) + \sigma_{py}^{M^{m\pm}A'}(T)}{2}. \quad (4.5.7)$$

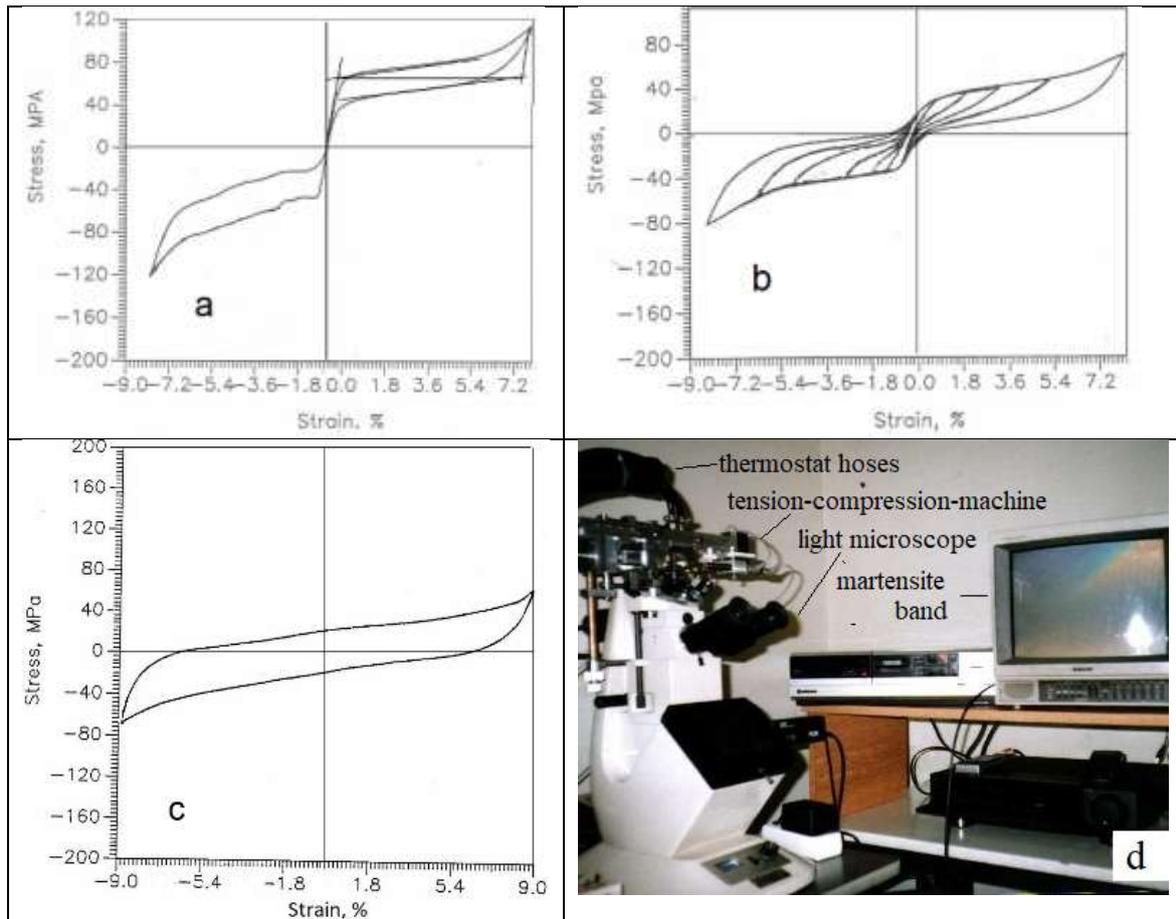


Abb. 22. Pseudoelastische Zug-Druck-Verformung durch die spannungsinduzierten $A' \rightarrow M^{m+}$ (Zugseite) und $A' \rightarrow M^{m-}$ (Druckseite) Umwandlungen in prämartensitischem Temperaturbereich $T_0' < A_f < T < T_0$ (a), komplette und partielle Zyklen der gemischten pseudo- und ferroelastischen Verformung durch dieselben Umwandlungen des Austenitanteils $(1 - z)$ und durch die $M^{m+} \leftrightarrow M^{m-}$ -Umorientierung des Martensitanteils z der Ausgangsprobe im Zweiphasenübergangsbereich $M_f < T < A_f$ (b), die ferroelastischen Verformungszyklen in martensitischem Zustand $T < M_f < T_0'$ (c) eines $\text{Cu} - 15.2\text{at}\% \text{Al} - 16.6\text{at}\% \text{Zn} - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls. Die Zug-Druck-Vorrichtung aufm Lichtmikroskop (d).

Wird die während jedes Zug-Druck-Zyklus konstant gehaltene Testtemperatur von Versuch zu Versuch verändert, verändern sich die Fließgrenzen $\sigma_{py}^{A'M^{m\pm}}(T)$ und $\sigma_{py}^{M^{m\pm}A'}(T)$ ebenfalls gemäß dem Clausius-Clapeyron-Verhältnis (2.1.7).

Die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung $\sigma_{p0}(T)$ wird zur anderweitigen als der kalorimetrischen Bestimmung und Berechnung der Umwandlungsentropie $\Delta S^{A'M^{m\pm}}$ verwendet:

$$\Delta S^{A'M^{m\pm}} = \frac{\varepsilon_p^+}{\rho} \cdot \frac{d\sigma_{p0}^\pm(T)}{dT}. \quad (4.5.8)$$

In (4.5.8) ist die Bestimmung der Umwandlungsentropie extra nur durch die Temperaturabhängigkeit der Zug-Spannung (+) angegeben, denn die Zug- und Druck-Hystereseschleifen sind wegen Unterschiede in Schubsystemen nicht immer symmetrisch.

Bei Senkung der Versuchstemperatur rutschen die beiden Hystereseschleifen dem elastischen Ast entlang einander entgegen, wobei ihre Form und Fläche unverändert bleiben. Beim Übergang von der Pseudoelastizität ($T > A_f > T_0'$) zur Ferroelastizität ($T < M_f < T_0'$), wenn die Versuchstemperatur den Zweiphasen-temperaturbereich ($M_f < T < A_f$) erreicht, und die Ausgangsprobe zum Teil ($0 < z < 1$) aus dem Martensit besteht, entwickelt sich zwischen den beiden pseudoelastischen Hystereseschleifen statt einer Elastizitätslinie eine halsförmige Hysterese-Enge (**Abb. 22 b**).

Steigung der pseudoelastischen Linien wird als ein effektives Elastizitätsmodul $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = G_{eff}^{A'+M^p}$ der Zweiphasenmischung durch die Phasenfraktion des Martensits z in der FGL-Ausgangspröbe bestimmt:

$$G_{eff}^{A'+M^p}(T) \quad [MPa] = G^{A'}[1 - z(T)] + \rho \cdot k_f \cdot z(T), \quad (4.5.9)$$

wobei

$$k_f \quad \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{1}{\rho} \frac{d\sigma}{d\varepsilon_f} \quad (4.5.10)$$

ein den Thermoelastizitäts- k_T (4.3.7) und Pseudoelastizitätskoeffizienten k_p (4.5.6) analoger, der Steigung der ferroelastischen Hystereseschleife entsprechender energetischer Ferroelastizitätskoeffizient und ε_f die ferroelastische Verformung sind.

Die Gleichung (4.5.9) beschreibt adäquat die experimentell beobachtete Veränderung des effektiven Elastizitätsmoduls im Übergangstemperaturbereich in Abhängigkeit von der Phasenfraktion des Martensits $0 \leq z \leq 1$ in der Ausgangspröbe. Dies bedeutet, dass die martensitische Verformung ε_M (4.5.1) der Pröbe im Zweiphasenzustand (**Abb. 20 b**) sowie innerhalb der Übergangsabschnitten des $(\sigma - \varepsilon)$ -Diagramms (**Abb. 22 b**) durch die Umorientierung des vorhandenen Martensits und durch die pseudoelastische Verformung des Restaustenits $\varepsilon_M = \varepsilon_{q,f} \cdot z + \varepsilon_p \cdot (1 - z)$ erfolgt.

Wenn die Umorientierung des vorhandenen Martensits abgeschlossen ist, also nach der Ressourceerschöpfung der quasiplastischen bzw. ferroelastischen Verformung $\varepsilon_M = \varepsilon_{q,f} \cdot z$, beginnt die pseudoelastische Verformung durch die

Umwandlung der Phasenfraktion $(1 - z)$ des Restaustenits unter Außenspannung in eine Zug- M^+ bzw. Druck- M^- Martensitmakromonodomäne, deren Größe $\varepsilon_M = \varepsilon_p \cdot (1 - z)$ auch durch die Phasenfraktion des Martensits z bestimmt wird.

Verkleinerung der Amplitude der pseudoelastischen Verformung $\Delta\varepsilon_p$ in partiellen Verformungszyklen (**Abb. 22 b**) führt zur Abnahme der Breite $\Delta\sigma_p$ der pseudoelastischen Hystereseschleife, während die Steigung $\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = G_{eff}^{A'+M^p}$ der linearen Abschnitte beim Übergang von Dehnung zu Kompression und umgekehrt zunimmt. Infolgedessen werden bei einer ausreichend kleinen Verformungsamplitude erneut zwei pseudoelastische Hystereseschleifen beobachtet, die durch einen rein elastischen Abschnitt getrennt sind:

$$\lim_{\Delta\varepsilon_p \rightarrow 0} G_{eff}^{A'+M^p} = G^{A'} = G^{M^\pm}. \quad (4.5.11)$$

Dies bedeutet, dass die martensitische Phase vollständig monodomänisiert ist, und die Verformung der FGL-Probe nur durch die elastische Verformung der Zweiphasenmischung erfolgt. Im Temperaturbereich $T < M_f < T_0'$, in dem die Ausgangsprobe in einem rein martensitischen Zustand ist, verwandeln sich die beiden pseudoelastischen Hystereseschleifen in eine einzige ferroelastische Hystereseschleife (**Abb. 22 c**). Die Spannungs- und Verformungsamplituden $\Delta\sigma_f$ und $\Delta\varepsilon_f$ der ferroelastischen Hystereseschleife sind der Breite der pseudoelastischen Hystereseschleife und der gesamten pseudoelastischen Zug-Druck-Verformung gleich und ändern sich mit weiterer Temperatursenkung nicht [14].

Bei der ersten Zug-Belastung (**Abb. 39 a**) ist die quasiplastische Fließgrenze $\sigma_{qy}^{M^P}$ ($i = 1$) und die ganze quasiplastische Fließlinie fast doppelt so hoch wie die Fließlinie in den nachfolgenden Zyklen der ferroelastischen Verformung:

$$\sigma_{qy}^{M^P} (i = 1) \approx 2 \cdot \sigma_f^{M^{m+}} \quad (\varepsilon_f = 0, i > 1). \quad (4.5.12)$$

Dies ist auf die partielle Umorientierung $M^P \rightarrow M^{m+} + M^{m\pm}$ der zur Belastungsachse günstig orientierten Martensitpolydomänen aus der komplexen Mischung aus zwölf Orientierungsvarianten (**Tabelle 3**) des thermoinduzierten polydomänen Martensits zurückzuführen.

Erst die nachfolgende Druck-Belastung führt zur kompletten Umorientierung dieser Mischung $M^{m\pm} + M^{m+} \rightarrow M^{m-}$ zu einer Druck-Martensitmakromonomäne. Bei weiteren Zug-Druck-Belastungszyklen findet schließlich nur die Umorientierung der Zug- und Druck-Martensitmakromonomänen untereinander $M^{m+} \leftrightarrow M^{m-}$ statt (**Abb. 2 a, dritte Ebene**). Die entsprechenden Zug- und Druck-Fließlinien sowie zwei Elastizitätslinien bilden eine komplette ferroelastische Hystereseschleife $\varepsilon_f(\sigma)|_T$ (**Abb. 22 c**). Der Unterschied in Verformungsmechanismen macht auch den wesentlichen Unterschied zwischen der quasiplastischen und der ferroelastischen Verformung aus.

Lichtmikroskopische Beobachtungen zeigen allerdings, dass die martensitische $A' \rightarrow M^{m+}$ -Umwandlung unter der Außenspannung der $M^{m-} \leftrightarrow M^{m+}$ -Martensitumorientierung morphologisch sehr ähnlich ist. Die beiden Prozesse finden nur durch kontinuierliche Keimbildung von schmalen Lamellen ähnlich denen auf Abbildung 27b ohne ihr Wachstum statt. Diese Lamellen sind in beiden Fällen einzelne unter der Außenspannung entstehende Zug- (M_m^{m+}) bzw. Druck-

Martensitmikromonodomänen (M_m^{m-}) definierten in §3.1.1. Diese Martensitmikromonodomänen werden am Ende der pseudo- bzw. ferroelastischen Verformung zu einer Zug- (M^{m+}) bzw. Druck-Martensitmakromonodomäne (M^{m-}). Der Unterschied der beiden Verfahren besteht in der Energie der $A'M_m^{m+,m-}$ -Phasengrenzen und der innenmartensitischen $M^{m\mp}M_m^{m\pm}$ -Domänengrenzen.

Die dargelegten experimentellen Ergebnisse über den Übergang von der pseudoelastischen zu der ferroelastischen Hysterese widerlegen folgende Vorhersagen von Theorien und Modellen von FGL [70, 71]:

1. Temperaturabhängigkeit der Fläche der pseudoelastischen Hysterese.
2. Flächenverdoppelung der ferroelastischen Hysterese im Vergleich zu der gemeinsamen Fläche der pseudoelastischen Zug- und Druck-Hystereseschleifen.
3. Übergang von der pseudoelastischen zur ferroelastischen Hysterese durchs Zusammenrücken der beiden pseudoelastischen Hystereseschleifen entlang der Elastizitätslinie ohne den zusätzlichen dissipativen Übergangsbereich.

4.5.2 Das Innere der mechanischen Hysterese

Das Innere der ferroelastischen Hysterese wird ähnlich wie bei der thermischen Hysterese in partiellen Zyklen offenbart. Die Fläche einer aus zwei zwischen den beiden Fließlinien und der Abszisse $\sigma = 0$ liegenden Dreiecken bestehenden Hystereseschleife (**Abb. 23 a, b**) wird durch die Energiedissipation $w_D^f(\varepsilon_f)$ in einem abgeschlossenen Zyklus der ferroelastischen Verformung bestimmt:

$$w_D^f(\varepsilon_f) = k_f \cdot \varepsilon_f^2. \quad (4.5.13)$$

Die als Schnittpunkte der extrapolierten ferroelastischen Zug- und Druck-Fließlinien mit den extrapolierten Elastizitätslinien bestimmten Zug- und Druck-

Fließgrenzen $\sigma_{fy}^{M^{m-}}$ und $\sigma_{fy}^{M^{m+}}$ liegen sowohl in kompletten als auch in partiellen Verformungszyklen an der Abszisse, also an der Null-Spannungsachse (**Abb. 23 a, b**):

$$\sigma_0^f = \frac{\sigma_{fy}^{M^{m-}} + \sigma_{fy}^{M^{m+}}}{2} = 0. \quad (4.5.14)$$

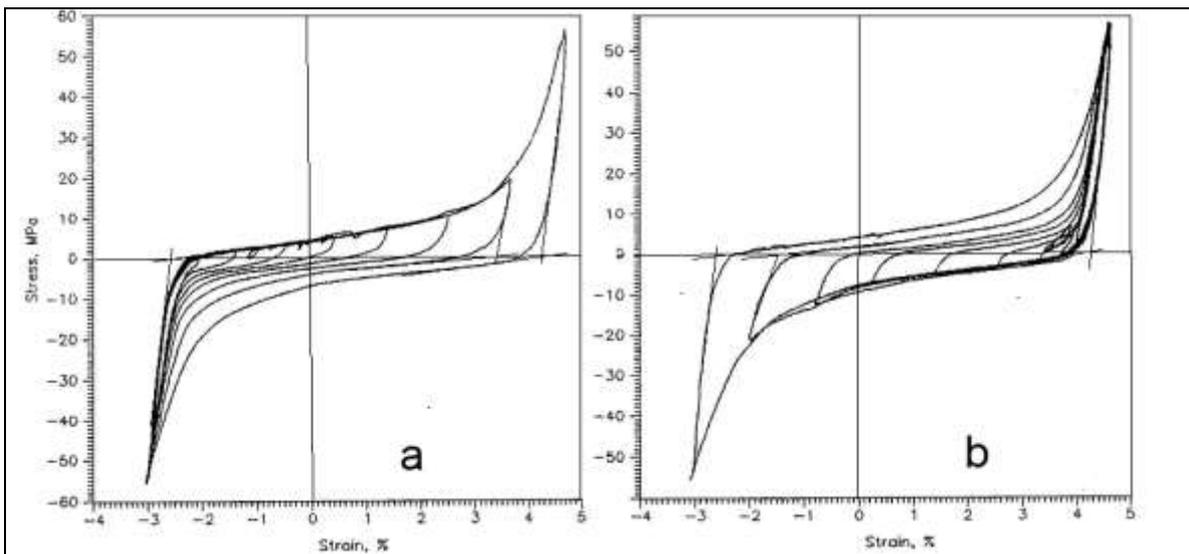


Abb. 23. Schleifen der ferroelastischen Hysterese eines $Cu-15.2at\%Al-16.6at\%Zn$ - $\langle 113 \rangle$ -Einkristalls und deren in partiellen Zyklen mit zunehmender Verformungsamplitude ermitteltes Interieur an der Zug- (**a**) und an der Druckseite (**b**).

Dies gilt auch für die pseudoelastischen Hystereseschleifen (**Abb. 22 a**), die eine waagerechte Linie der Gleichgewichtsspannung $\sigma_{p0} = const \neq 0$ oder

$$\frac{d\sigma_{p0}}{d\varepsilon_p} = 0 \quad (4.5.7).$$

Die in abgeschlossenen Zyklen der pseudoelastischen Verformung dissipierte Energie wird ebenfalls als die Fläche von zwei Dreiecken berechnet:

$$w_D^p(\varepsilon_p) = k_p \cdot \varepsilon_p^2. \quad (4.5.15)$$

Diese experimentellen Ergebnisse widerlegen also grundsätzlich die theoretischen Spekulationen [72-77], in denen eine negative Steigung $\frac{d\sigma_{p0}}{d\varepsilon_p} < 0$ der Gleichgewichtslinien sowie eine positive Steigung der Gleichgewichtslinien $\frac{dT_0'}{dz} > 0$ innerhalb der thermischen Hystereseschleife bei gleichzeitigen Nullwerten des Thermo- $k_T = 0$, Pseudo- $k_p = 0$ und Ferroelastizitätskoeffizienten $k_f = 0$ ausgerechnet werden. Die Steigungen $\frac{dT_0'}{dz} > 0$ und $\frac{d\sigma_{p0,f0}}{d\varepsilon_{p,f}} < 0$ sollen auch die Breite der thermo-, pseudo- und ferroelastischen Hystereseschleifen bestimmen. Die in allen Experimenten beobachtete thermoelastische Komponente, also $\frac{dz}{dT} < 0$, $\frac{d\sigma_{p,f}}{d\varepsilon_{p,f}} > 0$ bzw. $k_{T,p,f} \neq 0$ wird in diesen Theorien völlig ignoriert.

Aus Gleichungen (4.5.13) und (4.5.15) folgt es, dass die pseudoelastischen (**Abb. 20 c; 26 HTI**) bzw. ferroelastischen (**Abb. 23 a, b**) Hystereseschleifen umso schmaler sind, je kleiner der Pseudo- bzw. Ferroelastizitätskoeffizienten sind. Das bedeutet auch, dass in [73] veröffentlichte pseudoelastische überdimensioniert breite Hystereseschleife mit $k_p = 0$ unrealistisch ist. Diese ist aus der Hystereseschleife des gleichen $Cu - 15.2at\%Al - 16.6at\%Zn - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls (**Abb. 26 HTI**) durch eine, allerdings ganz physikalisch mithilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnete Temperaturmanipulation von chinesischem Doktoranden konstruiert worden, um die unrealistische Theorie seines deutschen Professors experimentell zu bestätigen und eigene Doktorarbeit dadurch zu gewährleisten.

Der Zusammenhang zwischen der Spannung und der ferroelastischen Verformung wird im Allgemeinen durch die Breite $\Delta\sigma_l$ der latenten Hystereseschleife:

$$\Delta\sigma_l = \sigma_{fy}^{M^{m^-}} - \sigma_{fy}^{M^{m^+}} \quad (4.5.16)$$

und den Ferroelastizitätskoeffizienten k_f als Steigung der beiden Fließlinien bestimmt:

$$\sigma(\varepsilon_f) = \frac{1}{2}\Delta\sigma_l + k_f \cdot \varepsilon_f. \quad (4.5.17)$$

Die dissipierte Energie als Fläche der ganzen Hystereseschleife wird durchs Integrieren der Funktion (4.5.17) berechnet:

$$w_D^f(\varepsilon_f) = 2 \int_0^{\varepsilon_f} \sigma(\varepsilon_f) \cdot d\varepsilon_f = \Delta\sigma_l \cdot \varepsilon_f + k_f \cdot \varepsilon_f^2 \quad (4.5.18)$$

und durch einen zusätzlichen linearen Term im Vergleich zu (4.5.13) und (4.5.15) ergänzt.

Die empirische Gleichung (4.5.18) ist der in theoretischen Modellen [84] verwendeten Form ähnlich:

$$d\sigma = d\left(\frac{dF}{d\varepsilon}\right) \pm h d\varepsilon, \quad (4.5.19)$$

wobei F freie Energie eines verformten Festkörpers, die durch einen internen ℓ und einen externen Parameter σ beschrieben wird; h der Dissipationsparameter für eine allgemeine Beschreibung eines Systems mit Reibung oder mit Hysterese sind.

Der erste Term in (4.5.19) entspricht eigentlich den Spannungswerten, bei denen das Gleichgewicht zwischen dem Austenit und dem Martensit bei der isothermen pseudoelastischen Verformung erreicht wird. Der zweite Term beschreibt die Abweichung dieser Spannung von den Gleichgewichtswerten wegen der hysteretischen Energieverluste. Vergleich der beiden Gleichungen (4.5.19) und (4.5.18) ergibt:

$$h(\varepsilon_f) = k_f \cdot \varepsilon_f^2. \quad (4.5.20)$$

Diese experimentell ermittelte parabolische Abhängigkeit der dissipierten Energie von einem internen Parameter stellt also eine allgemeine Gesetzmäßigkeit für die Beschreibung der Hysterese dar und ist charakteristisch beispielsweise für die ferromagnetische Hysterese [80].

4.5.3 Affinität ferroelastischer und ferromagnetischer Hysteresen

Die Bezeichnung „ferroelastisch“ kommt aufgrund der Affinität von Umorientierungsprozessen in der polydomänen martensitischen Phase in FGL und in der polydomänen ferromagnetischen Phase in Ferromagnetika in einem externen einachsigen Kraftfeld (*die mechanische Außenspannung bzw. das Magnetfeld*) zustande. Sogar ein rein visueller Vergleich des ferroelastischen und ferromagnetischen hysteretischen Verhaltens (*Abb. 24 a, b bzw. Abb. 24 b und Abb. 40 a*) berechtigt die Annahme über deren Affinität und gemeinsame Mechanismen.

Die ferroelastischen Hystereseschleifen in diesen Abbildungen sind zwecks der besseren Veranschaulichung dieser Affinität in einer für mechanische Hysterese ungewöhnlichen ferromagnetischer Achsenanordnung dargestellt: Verformung $\vec{\varepsilon}_f$ als Ordinate wie Induktion \vec{B} und Spannung $\vec{\sigma}$ als Abszisse wie Feldstärke \vec{H} . So sieht man, dass die beiden auf den ersten Blick aus physikalisch ganz unterschiedlichen Bereichen stammenden Hystereseschleifen bis ins Detail

ihres Interieurs affin sind.

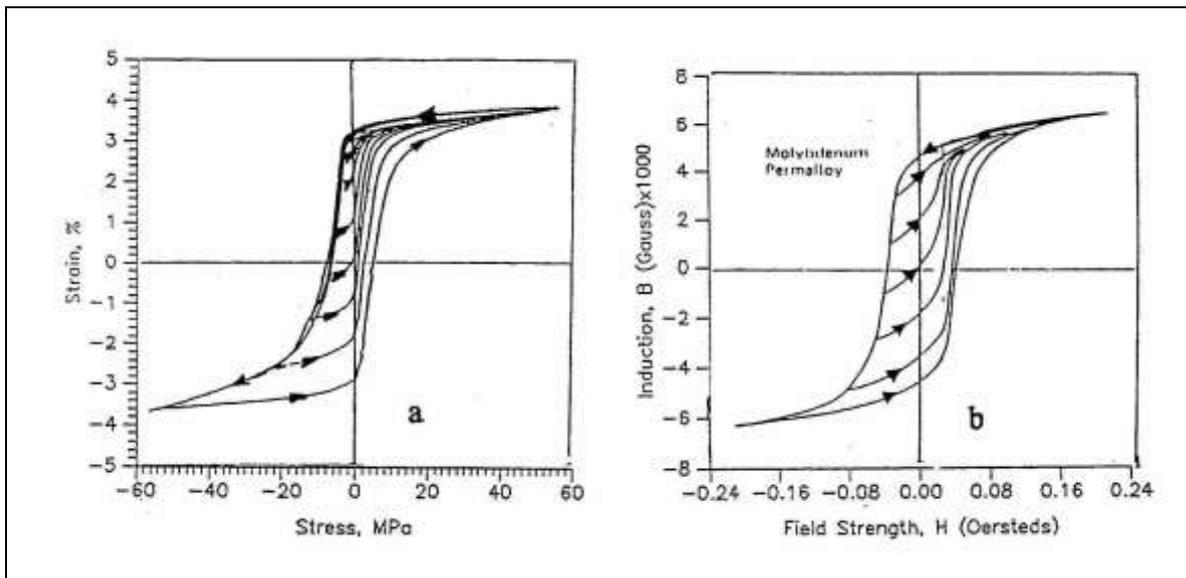


Abb. 24. Affinität der ferroelastischen Hysterese eines $Cu-15.2at\%Al-16.6at\%Zn-\langle 113 \rangle$ -Einkristalls (a) und der ferromagnetischen Hysterese eines Molybdänpermalloy-Ferromagnetikums [78, 79] (b).

Doch so unterschiedlich sind die beiden Phänomene auch nicht, denn die beiden Hysterese sind auf die Energiedissipation durch die Bewegung von Domängengrenzen bei deren Umorientierung zurückzuführen: Bei FGL ist das die Umorientierung von Martensitmikromonodomänen und bei Ferromagneten von weisschen Bezirken. Aufgrund dessen können die im Bereich des Ferromagnetismus seit geraumer Zeit entwickelten theoretischen Modelle [78, 80] und Begriffe auch für die Beschreibung und fürs Verständnis der ferroelastischen Hysterese, wie z.B. die in [81] übernommen werden.

Eine ferromagnetische Hystereseschleife (**Abb. 24 b**) stellt den Zusammenhang zwischen der magnetischen Induktion \vec{B} und der magnetischen Feldstärke \vec{H} dar, ähnlich wie die ferroelastische Hystereseschleife (**Abb. 24 a**) den Zusammenhang zwischen der ferroelastischen Verformung $\vec{\varepsilon}_f$ und der mechanischen Außenspannung $\vec{\sigma}$ darstellt:

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \propto \vec{\varepsilon}_f = \kappa \cdot \vec{\sigma}, \quad (4.5.21)$$

wobei μ die magnetische Permeabilität und $\kappa = G^{-1}$ die mechanische Kompressibilität (4.4.5) sind. Die Restmagnetisierung (*auch Remanenz genannt*) B_R und die Koerzitivkraft oder Koerzitivfeldstärke H_c sind die wichtigsten Charakteristiken der ferromagnetischen Hysterese [78].

Der Restmagnetisierung entspricht im Falle der ferroelastischen Hysterese die ferroelastische Verformung, die in der Probe nach Ausschalten des Außenfeldes, d.h. nach Entlastung bis zur Null-Außenspannung, zurückbleibt. Die ferroelastische Restverformung (*ferroelastische Remanenz*) kann bei der Annahme der Symmetrie der Zug- und Druckverformung als die Hälfte der Verformungsamplitude $\Delta\varepsilon_f$ der ferroelastischen Hysterese dargestellt werden:

$$\varepsilon_f^+ = \left| \varepsilon_f^- \right| = \frac{\Delta\varepsilon_f}{2} \quad . \quad (4.5.22)$$

Die pseudoelastischen Hystereseschleifen sind allerdings nicht immer symmetrisch relativ der Spannungskoordinatenachse (**Abb. 22 a**). Bei der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung werden Lamellen im Lichtmikroskop beobachtet, die bei Dehnung den Winkel 45° und bei der Kompression 30° zu der Längsachse $\langle 100 \rangle_{B2}$ der einkristallinen Probe bilden. Diese Diskrepanz ändert natürlich das Verhältnis zwischen den in der Schubebene wirkenden Normal- und Tangenzspannungen (4.5.24) bei Dehnung und Kompression.

Die ferroelastischen Hystereseschleifen von Einkristallen mit günstiger Orientierung $\langle 100 \rangle_{B2}$ weisen dennoch Symmetrie relativ der Zug- und Druck-Einwirkung auf (**Abb. 22 c; 23 a, b; 24 a, c**). Aufgrund dessen können die Innenspannungen innerhalb der ferroelastisch verformten („magnetisierten“) FGL-Probe eingeschätzt werden. Diese Spannungen müssen durch die Außenspannung des

gegensätzlichen Vorzeichens kompensiert werden, damit die ferroelastische Restverformung zurückgestellt wird. Der Spannungswert wird dann als die Hälfte der Spannungsamplitude $\Delta\sigma_f$ der ferroelastischen Hystereseschleife bemessen:

$$\sigma_f^+ = |\sigma_f^-| = \frac{\Delta\sigma_f}{2}. \quad (4.5.23)$$

Dieser Spannungswert entspricht dem Sinn nach der Koerzitivfeldstärke in Ferromagnetika. Die Koerzitivfeldstärke ist als Charakteristik der magnetischen Härte von ferromagnetischen Materialien bekannt.

Die Koerzitivfeldstärke der Ferromagnetika und dementsprechend die Hysteresen, welche den Energieverlusten durch die Reibung von Domänengrenzen bei der Magnetisierung entspricht, sind aufs Blockieren von Magnetdomänengrenzen (*pinning*) durch Strukturdefekte zurückzuführen [80]. Die dadurch entstehende Reibung führt zu der Restmagnetisierung, weil sie der Rückkehr der Magnetdomänen in den Ausgangszustand nach dem Abschalten des Außenfelds widersteht. Dem Ausgangszustand entspricht auch das indifferente Gleichgewicht der Mischung von Magnetmonodomänen, wie es die der Magnetisierungskoordinatenachse parallele Lage von Schnittpunkten der inneren "Elastizitätslinien" mit den "Fließlinien" der Magnetisierungskurven in partiellen Zyklen (**Abb. 24 b**) nachweist.

Die mechanische Koerzitivfeldstärke widerspiegelt die Größe der dissipativen, hysteretischen Verluste durch die Reibung bei der ferroelastischen Verformung und wird durch den Ferroelastizitätskoeffizienten beschrieben (4.5.10). Sie wird also durchs Blockieren der Mikromonodomänen- bzw. Zwillingsgrenzen durch Strukturdefekte verursacht [80, 87, 88], sprich durch Erhöhung der Stapelfehlerenergie.

Die Abwesenheit der Temperaturabhängigkeit, die für die Form und die Größe der ferroelastischen Hystereseschleife festgestellt wurde, ist auch für die ferromagnetische Hysterese bekannt. Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Hystereseverhalten besteht in der für die Vektorfelder (*Feldstärke, Spannung*) natürlichen Orientierungsabhängigkeit ihrer Hysteresen. Die Abhängigkeit der resultierenden martensitischen Verformung von der Orientierung der Probenlängsachse liegt in der Natur der martensitischen Scherverformung und ist mehrmals experimentell nachgewiesen worden.

Solche Orientierungsabhängigkeit wurde an den durchs Walzen texturierten polykristallinen $Ti - 50.5at\% Ni$ -Proben untersucht und festgestellt [85]. Die Testproben wurden aus einem gewalzten Band mit der röntgenographisch ermittelten Textur $(112)[\bar{1}10]$ so ausgeschnitten, dass deren Längsachsen verschiedene Winkel zu der Walzrichtung bildeten. Diese Proben zeigten in Thermozyklen unter konstanter Last die quasiplastischen Hystereseschleifen mit unterschiedlichen Breiten, mit unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen und mit unterschiedlichen maximalen quasiplastischen Verformungen (**Abb. 25 a**).0

Die Orientierungsabhängigkeit der Form und der Größe der ferroelastischen Hystereseschleifen ist naturgemäß an Einkristallen am deutlichsten zu sehen. Dies wurde an $Cu - 15.2at\% Al - 16.6at\% Zn$ -Einkristallen mit verschiedenen orientierten Längsachsen $\langle 100 \rangle_{B2}$, $\langle 113 \rangle_{B2}$ und $\langle 111 \rangle_{B2}$ untersucht (**Abb. 25 b**).

Der minimale Ferroelastizitätskoeffizient und die minimale Fläche der ferroelastischen Hystereseschleife bei der maximalen Verformungsamplitude $\Delta\varepsilon_f$ weisen Proben mit der Achsenorientierung $\langle 100 \rangle_{B2}$ auf. Bei dieser Achsenorientierung bildet die martensitischen Schubebene $(110)_{B2}$ bzw. die Normale zu dieser Ebene einen Winkel von 45° zu der Außenspannungsachse.

Beim Abweichen der Orientierung von der kubischen Achse $\langle 100 \rangle_{B2}$ zur Achse $\langle 111 \rangle_{B2}$ über die Orientierung $\langle 113 \rangle_{B2}$ steigt der Ferroelastizitätskoeffizient drastisch. Die Fläche der ferroelastischen Hystereseschleife vergrößert sich auch, trotz der wesentlichen Verringerung deren Verformungsamplitude. Die Achse $\langle 100 \rangle_{B2}$ kann, angelehnt an die Ferromagnete, als die Achse der leichten ferroelastischen Verformung bezeichnet werden, entlang welcher maximale Verformung bei minimalen dissipativen Energieverlusten erreicht wird.

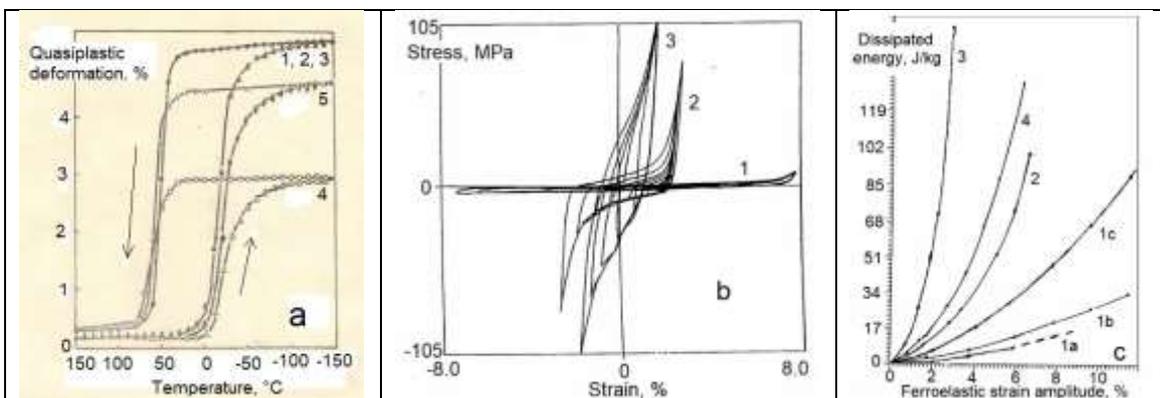


Abb. 25. **a** – Einfluss der Walztextur $(112)[\bar{1}10]$ von gewalzten polykristallinen $Ti-50.5at\%Ni$ -Proben mit verschiedener Orientierung der Längsachse relativ der Walzrichtung 0° (1); 22.5° (2); 45.0° (3); 67.5° (4); 90.0° (5) auf deren quasiplastische Verformung $\varepsilon_q(T)|_\sigma$ unter konstanter Last [85]; **b** – Einfluss der Orientierung von $Cu-15.2at\%Al-16.6at\%Zn$ -Einkristalle mit Orientierungen der Längsachse $\langle 100 \rangle$ (1), $\langle 113 \rangle$ (2), $\langle 111 \rangle$ (3) auf deren ferroelastische Verformung ε_f sowie auf den Ferroelastizitätskoeffizienten k_f und somit (4.5.13) auf die dissipierte Energie (**c**, dieselbe Nummerierung) einschließlich der aus der pseudoelastischen Hysteresese der Einkristalle mit der gleichen Zusammensetzung und Orientierung in Arbeit [73] berechneten Werte (4) sowie der von $Cu-15.2at\%Al-16.6at\%Zn-\langle 100 \rangle$ -Einkristallen nach verschiedene Alterungszeiten: frisch nach der Abschreckung von $850^\circ C$ ins kalte Wasser (1a), nach Lagerung bei der Raumtemperatur während $24h$ (1b) und während eines Monats (1c) [10, 12, 14].

Die pseudoelastische Hysterese weist die gleiche Orientierungsabhängigkeit: Die Gleichgewichtsspannung und der Pseudoelastizitätskoeffizient steigen bei

Abweichung der Längsachse von der Orientierung $\langle 100 \rangle_{B2}$ der leichtesten Verformung, wogegen die Verformungsamplitude verkleinert sich. Verwendet man die experimentellen σ_0 - und ε_p -Werte bei der Berechnung der Umwandlungsentropie in (4.5.8), bekommt man einen konstanten Entropiewert als ein Skalar, der weder von der Einkristallorientierung, noch von Mehrkristallanisotropie [82] abhängt und dem kalorimetrisch ermittelten Entropiewert ungefähr gleich ist.

Die dissipierte Energie (*Abb. 25 c*), die eine parabolische Funktion der Verformungsamplitude ist (4.5.13), (4.5.18), wird also im Wesentlichen durch den Ferro- bzw. Pseudoelastizitätskoeffizienten bestimmt. Die Steigerung des Ferroelastizitätskoeffizienten bei der Abweichung von der kristallographischen Richtung $\langle 100 \rangle_{B2}$ hängt mit der Steigerung der Reibungskraft in der $\langle 100 \rangle_{B2}$ -Schubebene wegen der Steigerung der normalen Spannungskomponente zusammen.

Diese Komponente wirkt auf die Schubebene und erzeugt ein Biegemoment auf die Habitusebene einer Martensitpolydomäne (§3.2.3), die eine invariante Ebene darstellt. Die Verzerrung der invarianten Ebene führt zur Erweiterung der mechanischen Hystereseschleife [86]. Die Normal- σ_N und die Tangenzkomponente τ der maximalen Schubspannung τ_{\max} , die in den unter Winkel 45° zu der Probenlängsachse liegenden Ebenen wirkt, hängen von dem Winkel α zwischen der in Lichtmikroskop beobachteten Habitusebene und der Probenlängsachse ab:

$$\begin{aligned} \sigma_N &= \tau_{\max} \cdot \sin(\alpha - 45^\circ) \\ \tau &= \tau_{\max} \cdot \cos(\alpha - 45^\circ) \end{aligned} \quad (4.5.24)$$

Die Analyse dieser Abhängigkeit zeigt, dass für die Einkristalle mit Orientierung

$\langle 100 \rangle_{B2}$ ($\alpha = 45^\circ$) die Normalkomponente gleich Null und die Tangenzkomponente maximal sind. Bei der Orientierung $\langle 111 \rangle_{B2}$ sind die beiden gleich:

$$\sigma_N = \tau = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \tau_{\max}.$$

Die festgestellte Orientierungsabhängigkeit unterstützt also zusätzlich den gemeinsamen Charakter des hysteretischen Verhaltens von Ferromagnetika und FGL. Die Orientierungsabhängigkeit der nicht elastischen Eigenschaften von FGL folgt natürlicherweise aus der kristallographischen Reversibilität der martensitischen Umwandlung als einer kooperativen Atomverschiebung in bestimmten Schubsystemen, ebenso wie aus dem Mechanismus der nicht elastischen Verformung. Der Mechanismus besteht in der Monodomänisierung der martensitischen polyvarianten polydomänen Phase durch das Wachstum von günstig relativ der Außenspannung orientierten Martensitvarianten auf Kosten der ungünstig orientierten Varianten. Derartige Umorientierung findet ebenfalls durch die Scherbewegung von partiellen Versetzungen in bestimmten Schubsystemen statt. Diese sind für die Bildung von Zwillingen zuständig, aus denen eine Martensitpolydomäne besteht (**Abb. 2 b**).

Ein der zweien Zwillingssteile ist hier als eine Martensitmikromonodomäne definiert worden, d.h. als ein elementares Bezirk der martensitischen Phase, in dessen Rahmen sich die martensitische Scherrichtung nicht ändert, und der als ein Träger der maximalen martensitischen Verformung – die Gitterscherverformung γ_M – betrachtet wird. So eine Definition der Martensitmikromonodomäne entspricht der Definition der Magnetmonodomäne (*Weiss-Bezirke im Ising-Modell des Ferromagnetismus* [89]), innerhalb deren die Richtung von allen Magnetmomenten an Atomen konstant bleibt. So eine Monodomäne ist dementsprechend

der minimalste Mikroträger der eigenen inneren Magnetisierung bzw. der eigenen martensitischen Verformung.

5 Beobachtungen der Umwandlungen von Martensitmonodomänen

In diesem Kapitel werden Beobachtungen der Umwandlungen von Martensitmikromonodomäne in Martensitmakromonodomänen und deren Umwandlung in den Austenit in den unterschiedlichsten experimentellen Verfahren präsentiert und diskutiert.

5.1 Umwandlung mit einer Phasengrenze

5.1.1 Gleichgewicht und stationäre Bedingungen

Das hysteretische Verhalten von $Cu - Al - Zn$ -FGL hängt wesentlich von ihrer Wärmebehandlung ab, was erstens mit der $B2 \rightarrow DO_3$ -Umwandlung zwischen zwei Austenitphasen [50] und zweitens mit der sowohl von $B2$ - als auch von der DO_3 -Stöchiometrien weit entfernter Zusammensetzung zusammenhängt. Das Letztere verursacht eine Menge von überschüssigen Nichtgleichgewichtsleerstellen.

Die üblichen Wärmebehandlungen [14] enthalten als ersten gemeinsamen Schritt das den $B2$ -angeordneten Austenit homogenisierende Glühen bei $850^\circ C$ während $0.5h$. Dann sind folgende Varianten der Wärmebehandlung möglich:

HTI: (*Standardwärmebehandlung*) $B2 \rightarrow DO_3$ -Umwandlung unterdrückendes Abschrecken ins Öl bei $150^\circ C$, die Gleichgewichtsverteilung von überschüssigen Leerstellen förderndes Altern bei $150^\circ C$ während $0.5h$ und Abschrecken ins Wasser bei der Raumtemperatur;

HTII: Sowohl die $B2 \rightarrow DO_3$ -Umwandlung als auch die Gleichgewichtsverteilung von überschüssigen Leerstellen förderndes Abkühlen mit dem Ofen bis zur Raumtemperatur;

HTIII: Sowohl die $B2 \rightarrow DO_3$ -Umwandlung als auch die Gleichgewichtsverteilung von überschüssigen Leerstellen unterdrückendes Abschrecken ins

kalte Wasser.

Die drei Verfahren der Wärmebehandlung beeinflussen das Verhalten von $Cu - Al - Zn$ -Einkristallen grundsätzlich (**Abb. 26** HTI, HTII, HTIII).

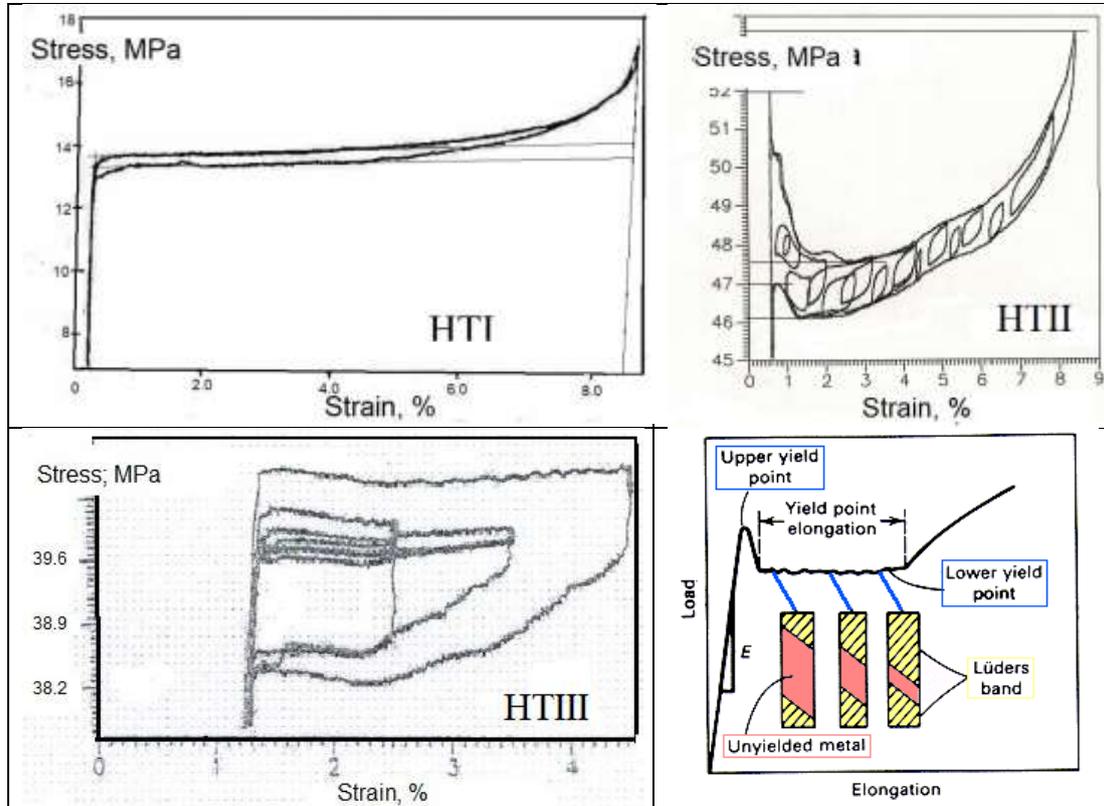


Abb. 26. Pseudoelastische Hystereseschleifen von $Cu - 15.2at\%Al - 16.6at\%Zn - \langle 100 \rangle$ -Einkristallen nach verschiedenen Wärmebehandlungen (die Bezeichnungen aus der Wärmebehandlungsliste oben). Schematische Darstellung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms bei plastischer Verformung durch Entstehung und Verbreitung von Lüders Bändern [91].

Die Erste (HTI) verursacht eine sehr schmale Schleife der pseudoelastischen Hysterese mit dem Pseudoelastizitätskoeffizienten $k_p \rightarrow 0$ (**Abb. 26** HTI). Der spannungsinduzierte Martensit in $Cu - 15.2at\%Al - 16.6at\%Zn - \langle 100 \rangle$ -Einkristallen stellt im Lichtmikroskop die zueinander parallelen und zur Langsachse Winkel 45° bildenden Lamellen dar. Diese Lamellen wurden oben (4.5.2) als in eine Richtung orientierte Martensitmikromonodomäne interpretiert.

Die pseudoelastische Verformung nimmt durch Erhöhung der Lamellendichte ohne deren merkbaren Wachstum zu (*heterogene Umwandlung*), bis sie zu mehreren und schließlich zu einer Martensitmakromonodomäne zusammenwachsen. Diese Morphologie entspricht modellhaft der Wechselwirkung und Koaleszenz der $A'M^{m+}$ -Phasengrenzen und deren Verwandlung in die innenmartensitischen $M^{m+}M^{m+}$ -Monodomänengrenzen ähnlich denen, die in §3.2.2 für die thermoinduzierte Umwandlung behandelt wurden.

Bei der zweiten Wärmebehandlung (*HTII*) erhöht sich die kritische Spannung der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung (**Abb. 26 HTII**). Die Überwindung der kritischen Spannungsgrenze $\sigma_{py}^{A'M^P}$ und Zunahme der martensitischen Verformung werden durch einen Spannungsabfall begleitet. Der sprunghafte Spannungsabfall wird durch Bildung eines Martensitbandes (*homogene Umwandlung*) vor dem Hintergrund der feinen Martensitlamellen verursacht. Die lichtmikroskopischen Beobachtungen während Temperaturänderungen unter konstanter Last bzw. während der Zug-Druck-Verformung unter konstanter Temperatur (**Abb. 22 d**) ließen feststellen, dass die schmalen Lamellen noch in elastischem Bereich entstehen, zu keiner makroskopischen Verformung führen und deswegen als die in Gegenrichtungen orientierten Martensitmikromonodomänen bzw. die aus mehreren Martensitmikromonodomänen bestehenden Zwillingsbereiche innerhalb des metastabilen Austenits in prämartensitischem Zustand zu interpretieren sind.

Die frisch abgeschreckten Proben (*HTIII*) weisen sehr instabile Schleifen der pseudoelastischen Hysterese auf (**Abb. 26 HTIII**). Wird Probenbelastung bei einer Verformung gestoppt und die Probe während $0.5h$ unter diesen Bedingungen gehalten (*konstanter Verformung, konstante Temperatur*), sinkt die Spannung an der

Probe in Abhängigkeit von der Haltezeit und der Vorspannung, sodass die Rückumwandlung bei der nachfolgenden Entlastung bei kleineren Spannungen stattfindet.

Solche Spannungsrelaxation ist auf die Diffusion von Nichtgleichgewichtsleerstellen im Gradient der mechanischen Spannungen im Kristallgitter zurückzuführen. Die zeitabhängigen Relaxationsprozesse werden durch kinetische Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}, \quad (5.1.1)$$

wobei σ_0 die Ausgangsspannung, R universale Gaskonstante, $E_A \left[J \cdot kg^{-1} \right]$ die Aktivationsenergie des für die Relaxation verantwortlichen Prozesses sind. Diese kann als negative Steigung des Arrhenius-Graphs $\ln \sigma = f(T^{-1})$ ermittelt werden, wenn man die Versuche (**Abb. 26 HTIII**) bei verschiedenen Temperaturen durchführt, und jedes Mal den Spannungsabfall während derselben Zeit ermittelt. Derartige Erweiterung der Hysterese ist als Martensitstabilisierung in diesen Legierungen bekannt [90] und durch die Umverteilung der überschüssigen Abschreckungs-Ungleichgewichtsleerstellen erklärt.

Bildung von Martensitlamellen und eines Martensitbandes wurde sowohl bei der pseudoelastischen Verformung bei der konstanten Temperatur (*isotherme Bedingung*) $\varepsilon_M(\sigma)|_T$ (**Abb. 26 HTII**) als auch bei der Abkühlung der gleichen einkristallinen Proben nach derselben Wärmebehandlung HTII unter konstanter Last (*isostresse Bedingung*) $\varepsilon_M(T)|_\sigma$ im Lichtmikroskop direkt (**Abb. 22 d**) beobachtet (**Abb. 27 a-c**) [5].

In diesem Verfahren erschienen auf der polierten Oberfläche der Probe (*Abb. 27 a*) bei einer Temperatur $T > T_0'$ während der langsamen schrittweisen Abkühlung zunächst schmale Martensitlamellen (*Abb. 27 b*). Deren Dichte:

$$\delta^l = \frac{n_l \cdot \bar{b}_l}{L}, \quad (5.1.2)$$

wobei n_l Lamellenanzahl, \bar{b}_l durchschnittliche Lamellenbreite und L Probenlänge sind, stieg stetig bei weiterer Abkühlung, ohne eine makroskopische Verformung der Probe zu verursachen (*Abb. 28 a*).

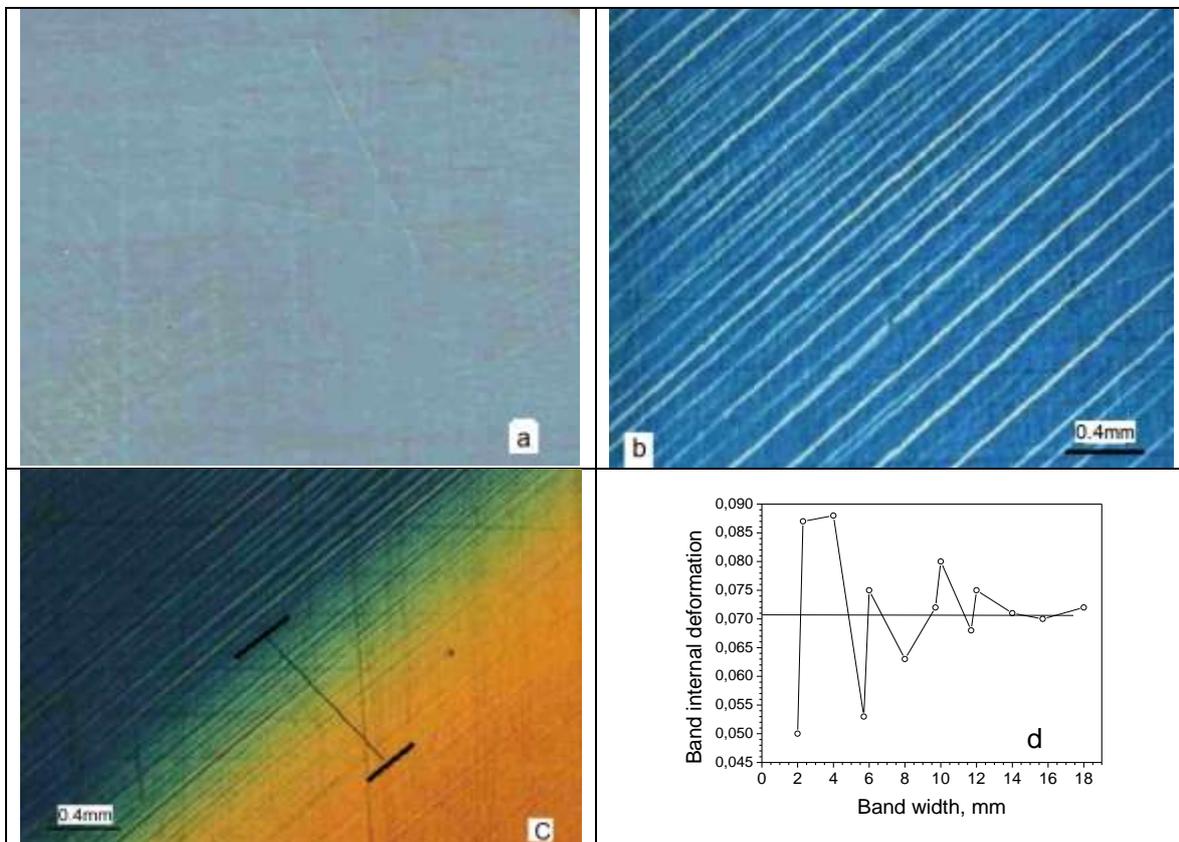


Abb. 27. Lichtmikroskopische Aufnahmen der polierten Oberfläche einer $\text{Cu} - 15.2\text{at}\% \text{Al} - 16.6\text{at}\% \text{Zn} - \langle 100 \rangle$ -Einkristallprobe (*HT II*): Ausgangsoberfläche (**a**), prämartensitische lamellare Martensitstruktur (**b**), Martensitband mit einer Übergangszone (**c**, begrenzte Linie über den Übergangsbereich). Martensitische Verformung innerhalb des Martensitbandes während seines Wachstums (**d**).

Wenn die Lamellenbreite und der Abstand zwischen den Lamellen im Durch-

schnitt gleich, also $z_{cr}^l \approx 1/2$ wurden, bildete sich ein Martensitband mit kritischer Breite $B_{cr}^M \approx 2mm$ (**Abb. 27 c**) an einer Stelle mit der besagten maximalen kritischen Lamellendichte.

Die kritische Phasenfraktion von Martensitlamellen $z_{cr}^l \approx 1/2$ entspricht genau dem kritischen z_0 -Wert, bei dem die maximale Koaleszenzwahrscheinlichkeit (3.2.8) erreicht wird, und das System instabil wird: $\frac{d\phi_c(z)}{dz} = 1 - 2z = 0$,

$$z_0 = \frac{1}{2} \text{ und } \frac{d^2\phi_c(z)}{dz^2} = -2 < 0.$$

Nach der Bandbildung bewegte sich eine Grenze des Martensitbandes über das Lamellenfeld mit einer Geschwindigkeit von:

$$\dot{B}_M = \frac{1}{\varepsilon_M} \cdot \frac{d(\Delta L)}{dt} \approx (1 \div 2) \cdot 10^{-4} m \cdot s^{-1} \quad (5.1.3)$$

hinweg. Die martensitische Verformung ε_M innerhalb des Martensitbandes wurde als Verhältnis der maschinell gemessenen Probenverlängerung ΔL zu der in Lichtmikroskop zu demselben Zeitpunkt gemessenen Bandbreite B_M berechnet:

$$\varepsilon_M = \frac{\Delta L}{B_M}. \quad (5.1.4)$$

Die innere Verformung verändert sich sprunghaft (**Abb. 27 d**) zwischen 0.050 und 0.088 am Anfang des Bandwachstums, wo das Verhältnis zwischen der Breite des Übergangszone b_{tr} mit $0 < \varepsilon_M < 0.08$ und der Bandbreite B_M noch

vergleichbar groß $\frac{b_{tr}}{B_M} > 0.1$ ist, und pendelt sich am Ende ($\frac{b_{tr}}{B_M} \ll 0.1$) um

den Wert von $\varepsilon_M \approx 0.07$ ein. Diese innere Verformung entspricht auch der Gesamtverformung der Probe am Ende der martensitischen Umwandlung, wenn

$B_M = L$ und $\frac{b_{tr}}{B_M} = 0$ sind. Diese Daten legen nahe, dass das Martensitband eine

Martensitmakromonodomäne ist.

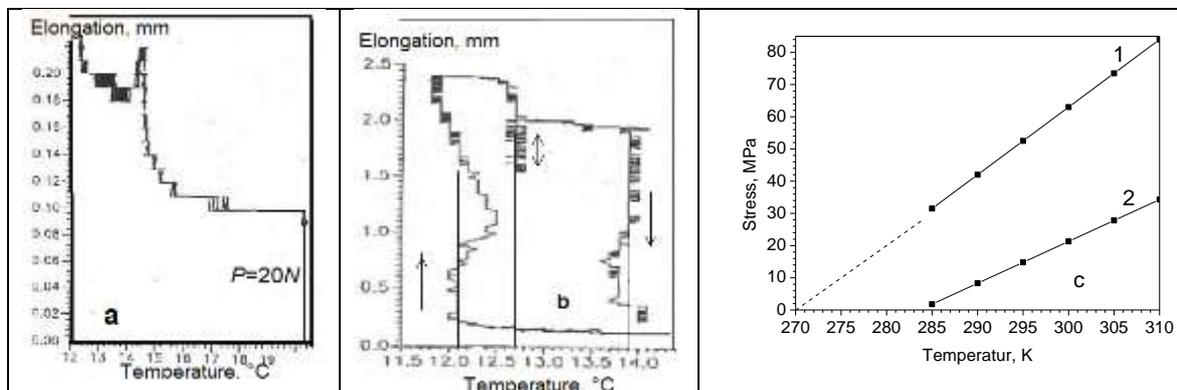


Abb. 28. Dehnungs-Temperatur-Diagramme ($\Delta L - T$) eines $\text{Cu} - 15.2\text{at}\% \text{Al} - 16.6\text{at}\% \text{Zn} - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls (*HT II*) in prämartensitischem Temperaturbereich der Lamellenbildung während der schrittweisen Abkühlung (a), isostress-isotherme Verformung (bis zur Verlängerung von ca. 1.8mm) durch das Wachstumschrumpfen der Martensitmakromonodomäne (b), Temperaturabhängigkeit der kritischen Spannungen (c) der Bildung des Martensitbandes (1) und der Martensitlamellen (2) bei der Abkühlung unter verschiedenen konstanten Lasten.

Eine Grenzfläche des Martensitbandes bewegt sich spontan, während die Außentemperatur konstant bleibt. Die Temperatur der Probe wurde schrittweise (je 1°C) abgesenkt, eine Minute konstant gehalten, bis ein stationärer Zustand erreicht wurde, und dann weiter abgesenkt (**Abb. 28 a**), bis die spontane Dehnung der Probe bei einem der nächsten Schritte durch Bildung des Martensitbandes bei einer danach konstant gehaltenen Starttemperatur als eine spontane isostress-isotherme ($P = 20\text{N} = \text{const}$, $T = 12.1^\circ\text{C} = \text{const}$) martensitische Verformung

einsetzt (**Abb. 28 a**) und zu ihrem Maximalwert steigt (**Abb. 28 b**).

Die Temperatur $A_s = 13.9^\circ\text{C}$ wurde beim Erwärmen auf die gleiche Weise ertastet und nach dem Einsetzen der Rückstellung der martensitischen Verformung ebenfalls konstant gehalten. Unterwegs zwischen M_s - und A_s -Temperaturen wurde bei einer Gleichgewichtstemperatur T_0' das indifferente Gleichgewicht erreicht, in dem sich die Grenze des Martensitbandes bei der konstant gehaltenen Temperatur $T = T_0' \approx 12.7^\circ\text{C}$ hin- und her kriecht oder stehen bleibt, sodass die martensitische Verformung ab- und zunimmt (**Abb. 28 b**).

Bei der kritischen Martensitlamellendichte $\delta_{cr}^l = 1/2$ klappen die benachbarten Martensitmikromonodomänen bzw. Martensitzwillinge um. Sie bilden unter konstanter Last das Martensitband als eine Martensitmakromonodomäne, dessen Wachstum durch das Umklappen von restlichen Mikromonodomänen wie der Dominoeffekt mit einer ungefähr gleichen Geschwindigkeit wie bei isothermen Belastung erfolgt. Das Umklappen von Martensitmikromonodomänen wird eben als die sprunghafte Veränderung der martensitischen Verformung innerhalb des Martensitbandes registriert.

Lineare Abhängigkeiten der kritischen Spannungen $\sigma_{py}^{M^l}(T)$ für die Entstehung von Martensitlamellen (**Abb. 28 c, Linie 2**) und $\sigma_{py}^{M^B}(T)$ für die Bandbildung (**Abb. 28 c, Linie 1**) von der Temperatur wurden bei verschiedenen konstanten Lasten ermittelt. Die Extrapolation der beiden Linien zu $\sigma = 0$ ergibt die Gleichgewichtstemperaturen zwischen dem metastabilen Austenit und den Martensitlamellen (*Mikromonodomänen*) $T_0^{A^l M^l} = 284\text{K}$ sowie zwischen den Martensitlamellen und dem Martensitband (*Makromonodomäne*) $T_0^{M^l M^B} = 270\text{K}$.

Die aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung (2.1.7) berechnete ($A' \rightarrow A'+M^l$)-Umwandlungsentropie $\Delta S^{A' \rightarrow A'+M^l} = 14.0 J / kg \cdot K$ ist kleiner als die $\Delta S^{A'+M^l \rightarrow M^B} = 22.4 J / kg \cdot K$ der $A'+M^l \rightarrow M^B$ -Umwandlungsentropie, d.h. $S^{M^l} > S^{M^B}$. Berechnung der latenten Umwandlungswärme aus diesen Daten ergibt Werte $\Delta q^{A' \rightarrow A'+M^l} = 3976.0 J / kg$ und $\Delta q^{A'+M^l \rightarrow M^B} = 6048.0 J / kg$. Die Entropie- und Wärmewerte der $A'+M^l \rightarrow M^B$ -Umwandlung stimmen mit denen für die $B2 \rightarrow 9R$ -Umwandlung überein, die an den gleichen $Cu - 15.2at\% Al - 16.6at\% Zn$ -Einkristallen nach der Wärmebehandlung HTI kalorimetrisch ermittelt wurden.

Die kritische Phasenfraktion der Martensitlamellen $z_{cr}^l = 1/2$ ergibt sich auch aus der Analyse des instabilen Gleichgewichts (3.2.11) von Martensitpolydomänen mit der Energie der elastischen Wechselwirkung $U_{el}(z) = K_{el} \cdot z(1-z)$:

$$\frac{dU_{el}}{dz} = K_{el}(1-2z_{cr}^l) = 0, \quad z_{cr}^l = 1/2, \quad \frac{d^2U_{el}}{dz^2} < 0 \quad (5.1.5)$$

Also, die Analyse zeigt, dass die elastische gespeicherte Energie von Martensit-

lamellen bei einer kritischen Dichte $\delta_{cr}^l = \frac{n_l \cdot b^l}{L} = \frac{m^{M^l}}{m} = z_{cr}^l = \frac{1}{2}$ ihren Maximum und somit das instabile Gleichgewicht erreicht.

5.1.2 Gleichgewichtsstörung, dynamische Bedingungen und Strukturen

Bildung eines homogenen Martensitbandes in diesem instabilen Zustand minimiert die Anzahl von $A'M^l$ -Phasengrenzen und somit die elastische Energie des

Zweiphasensystems, ohne die Energie des Martensits durch Entstehung von innenmartensitischen $M^l M^l$ -Domänengrenzen zu erhöhen. Dies führt zur positiven Steigung der Umwandlungstrajektorie $\frac{dz}{dT} > 0$ durch Erhöhung der Gleichgewichtstemperatur $T_0'(z)$. Infolgedessen wird die gespeicherte elastische Energie mit Abzug eines fürs Umklappen von restlichen Martensitmikromonodomänen und für die Umwandlung des restlichen Austenits verbrauchten Energie als akustische Emission und Wärme freigesetzt (**Abb. 28 b und 29 a, b**).

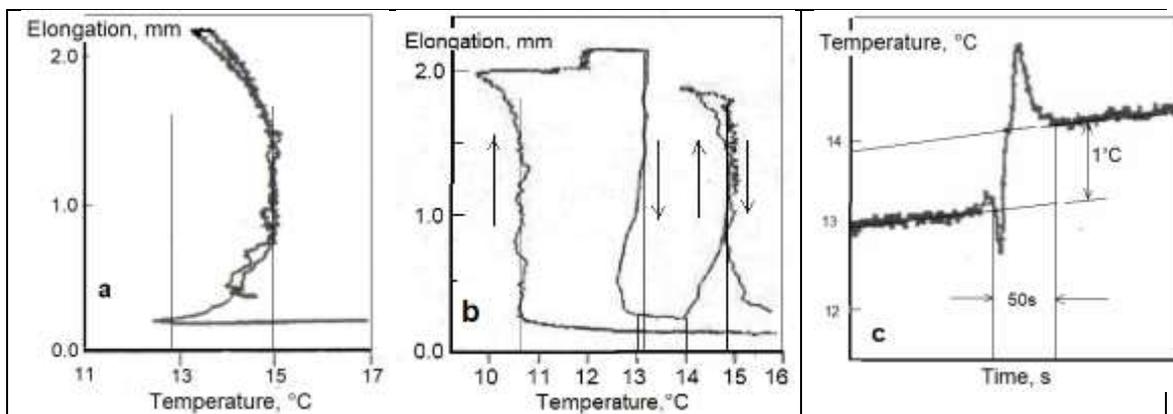


Abb. 29. Längenänderung $\Delta L(t, T)$ eines $\text{Cu} - 15.2\text{at}\% \text{Al} - 16.6\text{at}\% \text{Zn} - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls (HTII) durch adiabatisches Wachsen-Schrumpfen des Martensitbandes (**a**), indifferentes Gleichgewicht bei der Temperatur $T \approx 12^\circ\text{C}$ und Störung des indifferenten Gleichgewichts durch einen elastischen Impuls (**b**), Temperatursprünge $\Delta T(t)$ im dynamischen Bereich bei der Gleichgewichtsstörung (**c**).

Die durch ein direkt an der Oberfläche in der Mitte der Probe platziertes Thermoelement gemessene exotherme und endotherme Temperaturänderungen betragen ca. $(0.4 \div 0.2)K$ beim isothermen ($\dot{T} = 0$, **Abb. 28 b**) und ca. $2K$ beim adiabatischen ($\dot{T} = 1K/s$, **Abb. 29 a, b**) Wachsen-Schrumpfen des Martensitbandes. Die frei gegebene Joulesche Wärme ist $q_J = c_p \cdot \Delta T \approx 115J/kg$ für isotherme und ca. $230J/kg$ für adiabatische Bedingungen und somit viel kleiner als die oben berechnete latente Umwandlungswärme von $6048J/kg$, die bei diesen stationären Umwandlungsbedingungen ($\dot{T} = 0$, $\dot{\sigma} = 0$) vollständig in

die Umgebung abgeleitet wird.

Die Energie von $115J/kg$ entspricht vielmehr der Höhe (**Abb. 3**) der Energiebarriere F_B (3.1.5), welche die Martensitgrenze des durch Umklappen von einzelnen Martensitmikromonodomänen wachsenden Bandes zu überwinden hat. Diese Energie wird nach dem Überwinden der Barriere freigegeben. Die Energiebarriere ist so niedrig $F_B \rightarrow 0$, dass die Martensitgrenze sich in einem nahezu indifferenten Gleichgewicht auf dem flachen Boden der Potentialfunktion $F(\vec{e})$ (**Abb. 3**) im Bereich $0 < \vec{e} < 1$ befindet. Die Martensitgrenze bewegt sich während des langsamen Erwärmens bei einer und derselben Temperatur $10.4^\circ C$ (**Abb. 21 a**), $12.7^\circ C$ (**Abb. 28 b**) und $11.9^\circ C$ (**Abb. 29 b**) fort (*Verlängerung*) oder zurück (*Verkürzung*).

Wird das indifferente Gleichgewicht ($\frac{d^2F}{de^2} \approx 0$) durch einen elastischen Impuls, z.B. durch leichtes Klopfen am *Cu*-Thermostat, auf dem die Probe liegt, gestört, spielt die Martensitgrenze total verrückt: Sie fliegt mit mehrfacher Geschwindigkeit von $(0.8 \div 1.1) \cdot 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ durch die ganze Probenlänge mit knalligen akustischen Signalen an den Kehrpunkten hin und her (**Abb. 29 b, rechts**) und ignoriert auf den ersten Blick alle physikalischen Gesetze. Das $(\Delta L - T)$ -Diagramm zeigt eine negative Hysterese ($A_s < M_f$), sodass ein Temperatursprung auf dem $(T - t)$ -Diagramm (**Abb. 29 c**) erscheint, welcher nur durch einen Wärmekapazitätssprung zu erklären ist und nach der Ehrenfest-Klassifikation nur bei den Phasenübergängen 2. Ordnung zu erwarten wäre. Derartiges Verhalten der einzigen Phasengrenze ähnelt der Entstehung und Bewegung eines von Falk [43] theoretisch beschriebenen Solitons.

Bei dieser Umwandlung kann die Rede weder von einer bestimmten lokalen Gleichgewichtstemperatur T_0' , noch von einer Hysterese in gebräuchlichem Sinne sein, geschweige denn von irgendwelchen Ansätzen des Thermoelastizitätsmodells. Auch bei den gleichen stationären Bedingungen entsteht das Martensitband bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von $(10 \div 14)^\circ\text{C}$. Die Hysteresebreite ändert sich ebenfalls ohne erkennbare Gesetzmäßigkeiten im Bereich von $(1 \div 2)^\circ\text{C}$ oder bei dynamischen Bedingungen bis 0°C (*Abb. 29 a*) oder gar in negativem Bereich (*Abb. 29 b*).

Das „gesetzlose“ weder von der Temperatur ($\varepsilon_M \neq f(T)$), noch von der Außenspannung ($\varepsilon_M \neq f(\sigma)$) kontrollierte Verhalten der Martensitmakromonodomäne ist möglicherweise durch Unbestimmtheit der Clausius-Clapeyron-Verhältnis

(2.1.7) bei $\frac{\Delta s^{AM^m} \rightarrow 0}{\Delta \varepsilon_M \rightarrow 0}$ (*Abb. 28 c*) für die Übergänge nahezu 2. Ordnung

zu erklären, zu denen $A' \leftrightarrow M^m$ -Austenit-Martensitmakromonodomäne-Umwandlung womöglich gehört. Andererseits ist das Verhalten der Martensitmakromonodomäne gar nicht so gesetzlos, wenn es relativ des Verhaltens des aufgeregten Wechselwirkungspotenzials als ihres Bezugssystems betrachtet wird.

Die Bandkinetik der homogenen martensitischen Umwandlungen nach der Wärmebehandlung HTII ist auf die heterogene $(B2 + DO_3)$ -Austenitmischung im Hochtemperaturbereich zurückzuführen, wie es elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen (*Abb. 30 a, c, d*). Die Dunkelfeldbilder in Reflexen von beiden Austenitphasen zeigen eine homogene Verteilung der beiden Phasen durch das Probenvolumen (*Abb. 30 c, d*), die durch langsames Abkühlen durch das Temperaturintervall der DO_3 -Ordnung [50] entsteht. Die teilweise Umordnung der

$B2$ -Phase in die DO_3 -Phase (Abb. 30 a) ist energetisch günstig, da sie die Konzentration von überschüssigen Nichtgleichgewichtslücken der Cu -Basis FGL mit der Zusammensetzung zwischen zwei Stöchiometrien minimiert.

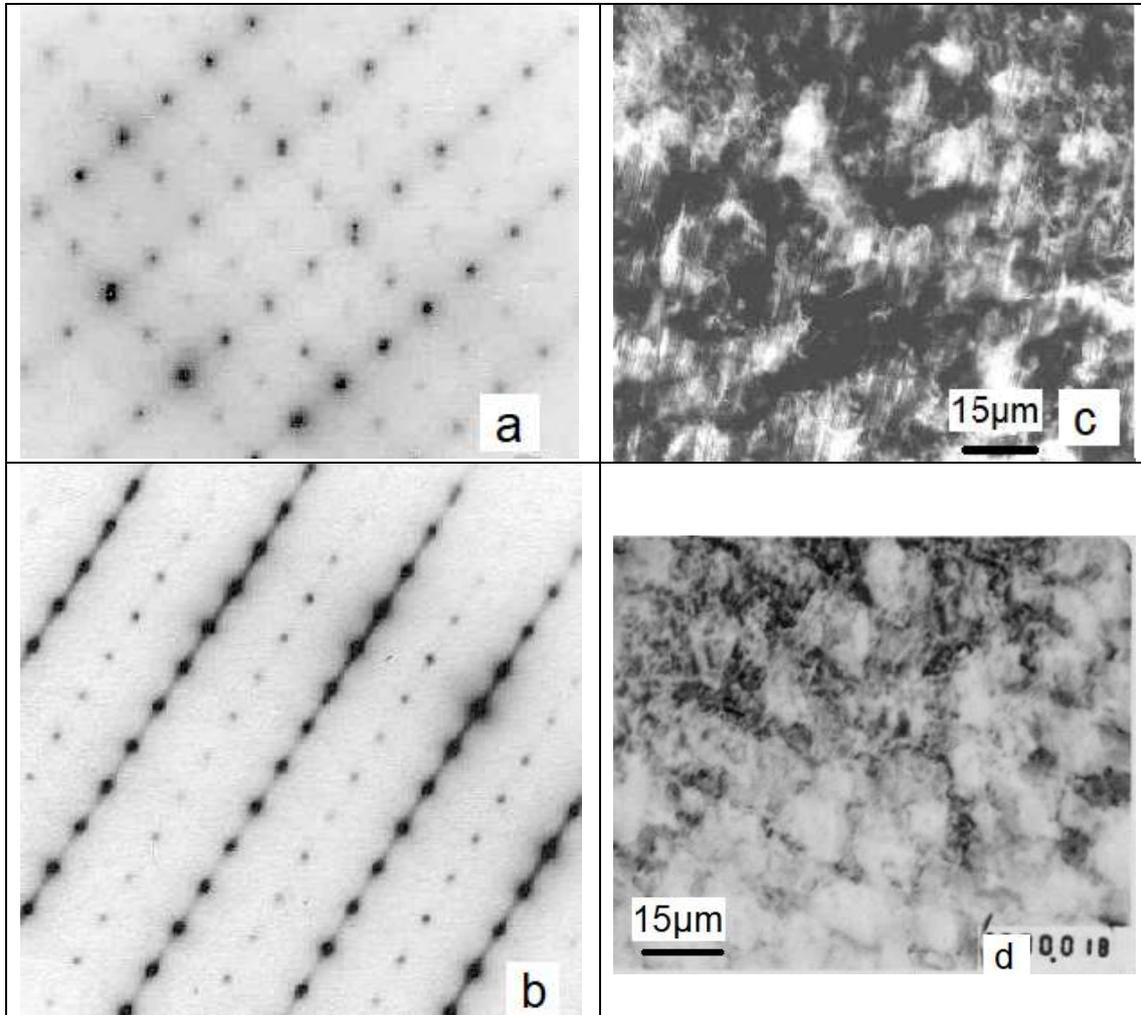


Abb. 30. Elektronenbeugung von der ($B2 \div DO_3$)-Austenitmischung von $Cu-15.2at\%Al-16.6at\%Zn-\langle 100 \rangle$ -Einkristallen (HTII), Folienfläche $(100)_{B2}$ (a) und vom $9R$ -Martensit, Folienfläche $(110)_{9R}$ in tetragonalen Achsen (b); Dunkel-feldbilder in Reflexen $(100)_{B2}$ (c) und $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \end{pmatrix}_{DO_3}$ (d).

Kalorimetrische Daten zeigen in diesen Proben ungefähr halbierte Werte der $B2 \leftrightarrow 9R$ -Umwandlungsentropie im Vergleich zu den nach Verfahren HTI und HTIII behandelten $Cu-Al-Zn$ -Proben. Die Entropiedifferenz kann durch die Umwandlung nur der $B2$ -Phase in den $9R$ -Martensit erklärt werden, deren so

ähnlich wie in (4.2.15) bestimmter Phasenanteil $Z^{B2} = \frac{m^{B2}}{m^{B2} + m^{DO_3}}$ bei etwa 60% liegen soll, während alle kalorimetrischen Parameter durchs Teilen der Messwerte durch die Probenmasse $M = m^{B2} + m^{DO_3}$ berechnet werden.

Dies bedeutet, dass die gemessene Umwandlungsentropie beispielsweise nicht nur von der Martensitphasenfraction $z^{9R} = \frac{m^{9R}}{m^{B2}}$, sondern auch von der Austenitphasenfraction Z^{B2} abhängt:

$$\Delta s(z, Z) = \frac{\left(q^{A'M^m} + \left| q^{M^m A'} \right| \right) \cdot z^{9R} \cdot Z^{B2}}{2T_0}. \quad (5.1.6)$$

Entspricht die Umwandlungsentropie $\Delta s^{A'M^P}$ für die hundertprozentige $B2 \rightarrow 9R$ -Umwandlung, kann es ein Umwandlungs-Unvollständigkeitsparameter k_c eingeführt werden (Sieh auch (4.2.14):

$$k_c = \left(1 - \frac{\Delta s}{\Delta s^{A'M^P}} \right), \quad (5.1.7)$$

der dem Phasenanteil des nicht umgewandelten DO_3 -Austenits gleich ist. Diese Regel kann nicht nur für die Verbundstruktur des $(B2 + DO_3)$ -Austenits angewendet werden, sondern auch allgemein für eine Umwandlung, die aus welchen Gründen auch immer unvollständig ist.

Der Spannungsabfall in dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (*Abb. 26 HTII*) ist darauf zurückzuführen, dass die aus mitgemessenen $\Delta L(t)$ -Diagrammen (*Abb. 46 a, b*) berechnete Geschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ der durch die explosive Entstehung des Martensitbandes und seine Ausbreitung entstandene Verformung die konstante Verformungsgeschwindigkeit der Zug-Maschine von $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ mehr als auf eine Größenordnung übersteigt und sich bis auf Weiteres nicht mehr durch die externe Spannung kontrollieren lässt.

Also, verschiedene Arten der Umwandlungskinetik von denselben $\text{Cu} - 15.2\text{at}\% \text{Al} - 16.6\text{at}\% \text{Zn} - \langle 100 \rangle$ -Einkristallen werden durch die Ausgangsaustenitstruktur in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung bestimmt. Die Gleichgewichtsstruktur dieser Legierung mit einer üblichen Zusammensetzung zwischen zwei Stöchiometrien ist eine Mischung aus zwei stöchiometrischen Austenitphasen.

Kristallographisch identische martensitische Umwandlungen des homogenen und heterogenen Austenits weisen unterschiedliche Kinetik auf: Keimbildung von mehreren Martensitmikromonodomänen und Erhöhung der Phasenfraktion des Martensits durch Erhöhung derer Dichte während der Verformung (*pure Keimbildungskinetik*) oder Bildung einer einzelnen Martensitmakromonodomäne und seine Ausbreitung durch Bewegung einer Phasengrenzfläche (*pure Wachstumskinetik*). So ist die heterogene spannungsinduzierte martensitische Umwandlung energetisch günstiger für den homogenen Austenit und die homogene für den heterogenen Austenit.

Die Multi-Martensitmikromonodomänenkinetik ähnelt der heterogenen plastischen Verformung durch multiples Gleiten von Versetzungen, während die Single-Martensitmakromonodomänenkinetik der homogenen plastischen Verformung durch Entstehung und Ausbreitung von einzelem oder mehreren Luders-Bändern

(Abb. 26) sehr ähnlich ist und den gleichen energetischen Grund hat.

Diese Einkristalle weisen Entwicklung von spezifischen dynamischen Schubstrukturen in prämartensitischem Bereich ($M_s < 20^\circ\text{C} < T_0$) der metastabilen $B2$ -Austenitphase (Abb. 31 a, b) auf, welche durch Verzerrung (Diffusionsstreuung) der austenitischen $(110)_{B2}$ -Hauptreflexe und Bildung von diffusen Satellitenreflexen in der Nähe von $\vec{q} = \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0\right)$ zu registrieren sind (Abb. 31 c), bevor $9R$ -Martensit bei $T < M_s$ entsteht (Abb. 30 b).

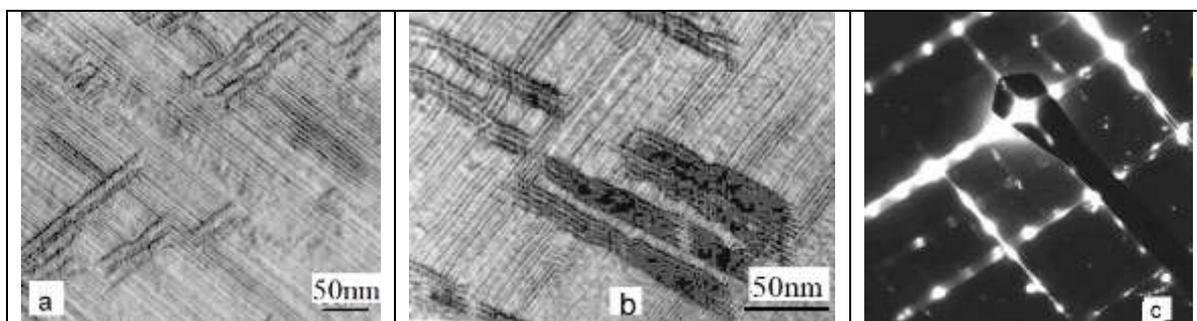


Abb. 31. Dynamische Schubstrukturen in prämartensitischem Temperaturbereich $T_0 > T > T'_0$ des metastabilen $B2$ -Austenits eines $\text{Cu} - 15.2\text{at}\% \text{Al} - 16.6\text{at}\% \text{Zn} - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls (HTII) (a, b); Elektronenbeugung von demselben Bereich mit diffusen $1/3\langle 110 \rangle$ -Extrareflexen, Folienfläche $(111)_{B2}$ (c).

Diese Ergebnisse zeigen, dass weder die Martensitlamellen noch das Martensitband der in §3.1.1 definierten Martensitmakromonodomäne direkt entsprechen. Die Martensitlamellen stellen einzelne in die Gegenrichtung orientierte Martensitmikromonodomänen bzw. deren zusammengewachsene Gruppen (Zwillinge) mit Null-Gesamtverformung als dynamische instabile Martensitkeime in prämartensitischem Temperaturbereich, die mit dem metastabilen Austenit $A'M_m^m$ -Phasengrenzen bilden.

Die Entstehungstemperatur der Martensitmikromonodomänen hängt von der mechanischen Spannung nach Clausius-Clapeyron-Gleichung ab, während die

Gleichgewichtstemperatur T_0 zwischen dem stabilen Austenit A und der Martensitmakromonodomäne M^m eine Materialkonstante ist, welche die obere Geltingsgrenze der Clausius-Clapeyron-Gleichung markiert.

Das Martensitband ist ein durch Außenspannung nur zum Teil monodomänisierter (§5.4.1) Bereich der Martensitphase, dessen lokale Gleichgewichtstemperatur $T_0'(\sigma)$ in einem ebenfalls durch Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmten Verhältnis zur Außenspannung steht. Trotzdem können die beiden Martensitarten als Teile des quantisierten Energiespektrums (3.1.2) in Übereinstimmung mit CODEM betrachtet werden.

5.2 Auswirkung der Stapelfehlerenergie

5.2.1 Änderung der Stapelfehlerenergie durch Alterung

Die ferroelastische Verformung einer FGL-Probe in ihrem martensitischen Zustand im Temperaturbereich $T < M_f < T_0'$ kommt einzig durch Bewegung von Zwillingsgrenzen, also von Partialversetzungen in der Martensitphase zustande. Dies führt schließlich zu ihrer Monodomänisierung durch Umorientierung von negativ relativ der Außenspannungsachse orientierten Mikromonodomänen. Die ferroelastische Hysterese wird somit durch die Beweglichkeit dieser Zwillingsgrenzen bzw. durch die Stapelfehlerenergie bestimmt. Diese Energie hängt ihrerseits stark von der Konzentration von Punktdefekten (*Leerstellen, Eigenzwischen-gitteratome, Fremdatome etc.*). Das hysteretische Verhalten der ferroelastischen Verformung von FGL ist, wie bereits in §4.5.3 gezeigt, dem der Magnetisierung von Ferromagnetika vollkommen ähnlich [10, 12, 14], bei denen die Hysterese durch die Energiedissipation während der umorientierenden Bewegung von Magnetdomänengrenzen wegen deren Reibung an Defekten (*pinning*) verursacht wird.

Die Cu -Basis-FGL mit einer geordneten $B2$ -Austenitstruktur beinhalten viele überschüssige Nichtgleichgewichtsleerstellen, da ihre Zusammensetzung fern von $B2$ -Stöchiometrie liegt. Es wurde vermutet [92, 93], dass die Martensitstabilisierung in diesen FGL mit großer Beweglichkeit der durch Abschreckung bei HTIII entstandenen Nichtgleichgewichtsleerstellen sogar bei der Raumtemperatur zusammenhängt, wie es das pseudoelastische Verhalten von $Cu - Al - Zn$ -Einkristallen nach Wärmebehandlung HTIII auch offenbart (**Abb. 26 c**). So kann man vermuten, dass die Alterung nach der Abschreckung zu einer stabileren Gleichgewichtsverteilung der Nichtgleichgewichtsleerstellen führt.

Das ferroelastische Verhalten von $Cu - Al - Zn$ -Einkristallen wurde in frisch abgeschrecktem Zustand (HTIII) und nach Alterung bei der Raumtemperatur während 24h sowie eines Monats untersucht (**Abb. 32 a-c**). Es ist dabei ein einzigartiges Verhalten der frisch abgeschreckten Proben festgestellt worden, das vielmehr dem Verhalten einer zähen Flüssigkeit und nicht eines Festkörpers entspricht (**Abb. 32 a**). Die maximale Amplitude der ferroelastischen Verformung wird bei minimalen Zug-Druck-Außenspannungen (**Abb. 25 b, Hystereseschleife I**) und dementsprechend bei nahezu Null-Ferroelastizitätskoeffizienten bzw. bei nahezu Null-Energiedissipation (**Abb. 25 c, Linie 1a**) nicht nur an den einkristallinen Proben mit Orientierung der Längsachse $\langle 100 \rangle$ der leichten ferroelastischen Verformung, sondern auch mit Orientierung $\langle 113 \rangle$ (**Abb. 32 a**) erreicht.

Es sieht in der Praxis so aus, dass die in eine einfache Vorrichtung eingeklemmten Proben mit der Orientierung der Längsachse $\langle 100 \rangle$ bei der Raumtemperatur mit bloßen Händen können ferroelastisch bis zu einer Amplitude von 15% leicht verformt werden. Man kann dabei Bewegung von Monodomängengrenzen auf der polierten Oberfläche visuell beobachten und lautes spezifisches Knirschen deutlich hören, also intensive AE-Signale ohne jeglichen technischen

Aufwand wahrnehmen. Das Verhalten dient der absolut veranschaulichen Vorführung von Umorientierungsprozessen im Martensit bei dessen ferroelastischen Zug-Druck-Verformung.

Der Dienst ist allerdings nicht von langer Dauer: Der Martensit verfestigt sich bemerkbar bereits nach einigen Verformungszyklen. Das Gleiche passiert nach Alterung bei der Raumtemperatur (**Abb. 32 b, c**). Die Hysteresebreite nimmt nur durch Steigerung des Ferroelastizitätskoeffizienten k_f zu, ohne Entstehung der latenten Hysterese. Dies führt zur Steigerung der dissipierten Energie (**Abb. 25 c**, **Linien 1a, 1b, 1c**), die von der ferroelastischen Verformung ε_f in geschlossenen partiellen Verformungszyklen in Abwesenheit der latenten Hysterese $\Delta\sigma_l = 0$ parabolisch abhängt (4.5.18).

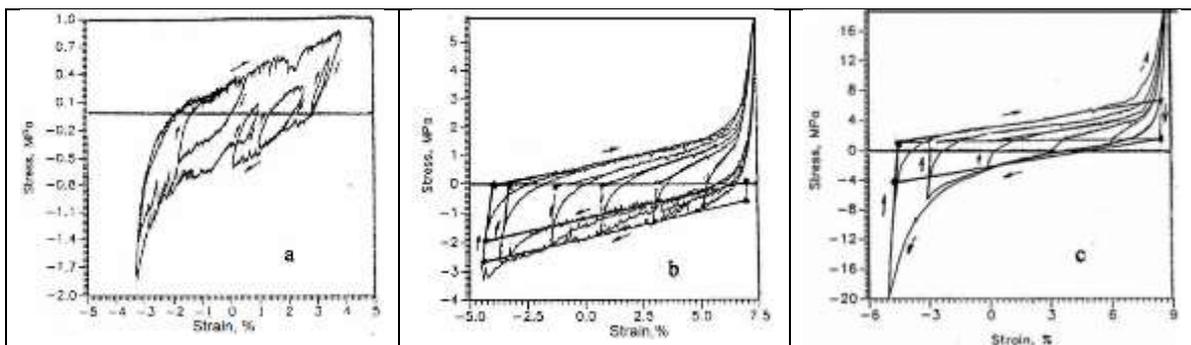


Abb. 32. Ferroelastische Hystereseschleifen der $\text{Cu} - 15.2\text{at}\% \text{Al} - 16.6\text{at}\% \text{Zn} - \langle 113 \rangle$ -Einkristalle nach deren Abschreckung von 850°C in kaltes Wasser (*HTIII*): **a** – frisch abgeschreckt, **b** – nach 24h und **c** – nach ein Monat langer Alterung bei der Raumtemperatur.

Da in ferroelastischem Verformungsverfahren keine Phasengrenzen vorhanden sind und die Umorientierung von Martensitmikromonodomänen ausschließlich durch die Bewegung von Zwillingsgrenzen (*Grenzen der Mikromonodomänen*) zustande kommt, kann so ein Verhalten offensichtlich nur durch Veränderungen der Stapelfehlerenergie durch Zuwanderung von überschüssigen Leerstellen in diese hinein verursacht werden. Die Leerstellen diffundieren mit der Alterungszeit, durch die Spannungsgradienten $\vec{F} = -\text{grad}_x \sigma$ in der Umgebung von

Stapelfehlern beschleunigt, zu den Zwillingsgrenzen, setzen sich dort ab, verringern dadurch deren Beweglichkeit und erhöhen dabei die Stapelfehlerenergie. Der zeitabhängige Stabilisierungsprozess kann ebenfalls durch Arrhenius-Gleichung (5.1.1) beschrieben werden und seine Aktivierungsenergie kann experimentell ermittelt werden.

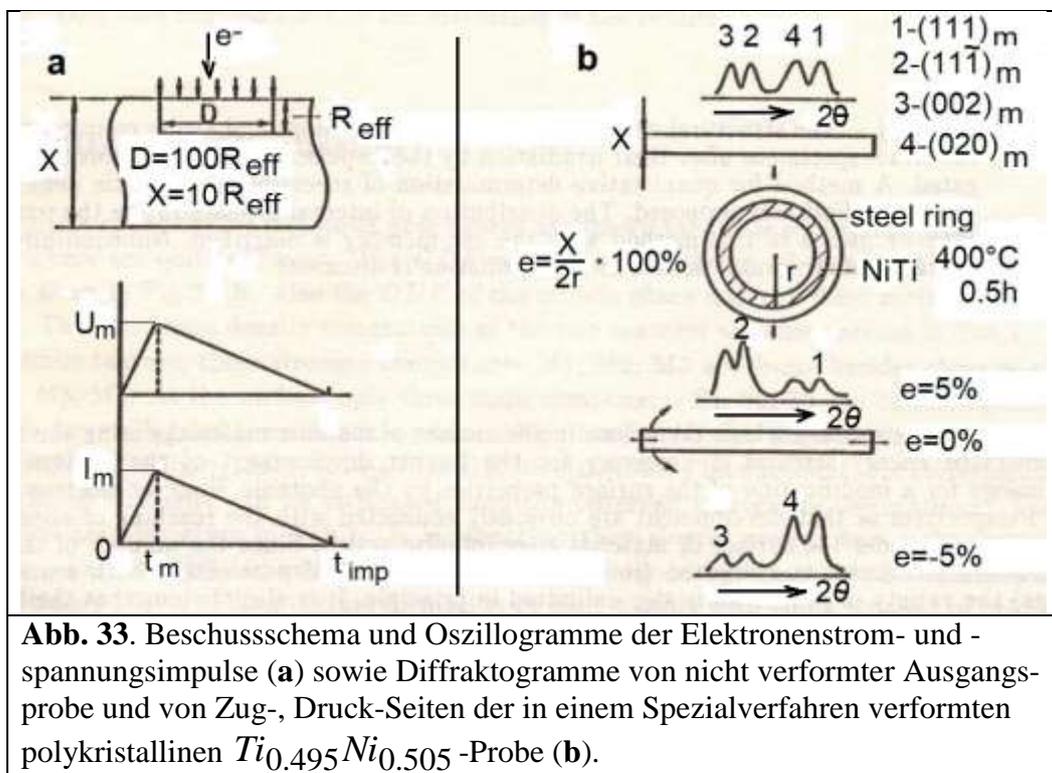
Angesichts des hier repräsentierten Konzepts von zwei energetisch unterschiedlichen Martensitzuständen – mit und ohne Substruktur – lassen sich sowohl Stabilisierung als auch Degradierung des Martensits sowie große Empfindlichkeit der lokalen Gleichgewichtstemperatur T_0' gegenüber allen möglichen Einwirkungen leicht erklären. Jede Veränderung der Dichte von inneren Defekten im Martensit sowie jede Veränderung der Stapelfehlerenergie, z.B. durch den Zufuhr von Leerstellen, durchs Legieren mit verschiedenen Legierungselementen verändert nicht nur die lokale Gleichgewichtstemperatur T_0' , sondern auch die Hysteresebreite der martensitischen $A' \leftrightarrow M^P$ -Umwandlungen. Aus diesem Gesichtspunkt kann man vielleicht sehr komplexe Wirkung der thermo-mechanischen Behandlungen auf die charakteristischen Umwandlungstemperaturen und auf die Hystereseparameter besser verstehen.

5.2.2 Erhöhung der Stapelfehlerenergie durch Elektronenbeschuss

Um die Auswirkung von Stapelfehlern auf die Umwandlungstemperaturen und –hysterese detaillierter zu untersuchen, wurde die Oberfläche von polykristallinen ($Ti - 50.5at\% Ni$)-Proben bei der Raumtemperatur in komplett martensitischem Zustand durch starke Elektronenimpulse mit Stromdichte $j_{el} = 10^7 A/m^2$, Beschleunigungsspannung $U_e = 5 \cdot 10^4 V$ bzw. Elektronenenergie $E_0 = 250 keV$, Impulsdauer $t_{imp} = 50 \cdot 10^{-9} s$ (*Abb. 33 a*) und Durchmesser $D = 10^{-2} m$ der runden Angriffsfläche beschossen [94].

Die Strukturveränderungen in der beschossenen Oberflächenzone wurden röntgenographisch untersucht. Die Hystereseschleifen $z(T)$ wurden direkt durch Intensitätsveränderungen des $(110)_{B2}$ -Austenithauptreflexes der $NiTi$ -Probe bei Temperaturveränderungen in einer aufs Goniometer des Diffraktometers aufgesetzten Temperaturkammer aufgenommen:

$$z(T) = 1 - \frac{I_{(110)_{B2}}(T)}{I_{(110)_{B2}}(T \geq A_f)} \quad (5.2.1)$$



Der Elektronenbeschuss von $TiNi$ -Proben in komplett martensitischem Zustand führt zur Ausdehnung der Umwandlungshystereseschleife zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu denen der Ausgangsprobe (Abb. 34 a, b). Diese Ausdehnung findet durch die Senkung der Umwandlungstemperaturen M_f und A_s statt, sodass bis zu 30% Austenit bei der Raumtemperatur nach dem Elektronenbeschuss erscheint, während die Temperaturen M_s und A_f unverändert

bleiben (**Abb. 34 a**, *Hystereseschleife 2*).

Die Anwesenheit der Austenitphase bei der Raumtemperatur nach dem Elektronenbeschuss weist außerdem darauf hin, dass die Temperatur der beschossenen Oberflächenzone über eine Temperatur $A_s < T < A_f$, also $40^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$ (**Abb. 34 a**, *Hystereseschleife 1*) während der Elektronenimpulsdauer von $50 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ anstieg, und eine partielle $B19' \rightarrow B2$ -Rückumwandlung stattfand. Diese Temperatur ergibt auch die Berechnung der Jouleschen Wärme durch die Parameter des Elektronenimpulses:

$$T_{\max} = \frac{j_{el} \cdot U_{el} \cdot t_{imp}}{(\rho \cdot c_p)_{NiTi} \cdot R_{eff}} + 20^\circ\text{C} \approx 80^\circ\text{C}. \quad (5.2.2)$$

wobei ρ und c_p die Dichte und die Wärmekapazität der $NiTi$ -FGL, R_{eff} die effektive Eindringtiefe sind.

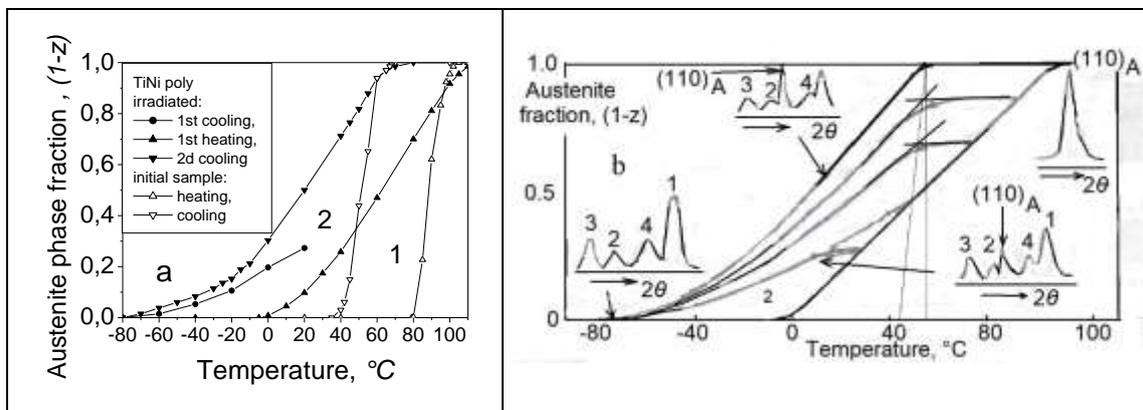


Abb. 34. Hystereseschleifen $(1-z)$ vs. T in kompletten (**a**) und partiellen (**b**) $B2 \leftrightarrow B19'$ -Umwandlungszyklen der Ausgangsprobe (**a**, *Hystereseschleife 1*) und derselben Proben nach dem Elektronenbeschuss (**a** *Hystereseschleifen 2*, **b**) nebst der Fragmente von Röntgen-Diffraktogrammen (**b**) mit Martensitreflexen $(hkl)_m$ wie in Abbildung 33 b und dem Austenithauptreflex $(110)_{B2}$.

Die Ausdehnung der Hystereseschleife ist, wie es partielle Umwandlungszyklen zeigen (**Abb. 34 b**), auf die Senkung der zu der Stapelfehlerenergie empfindlichen Gleichgewichtstemperatur zurückzuführen. Die Stapelfehlerenergie der

Martensitphase kann, wie es in vorigem Abschnitt nachgewiesen wurde, durch Zufuhr von Defekten in den beschossenen Oberflächenbereich wesentlich erhöht werden. Es ist allerdings nicht ganz klar, um welche Defekte es sich beim Beschuss durch leichte Elektronen mit Impulsdauer aus dem Nanosekundenbereich handeln soll. Die Beschusselektronen könnten bei der Impulsdauer nur das Elektronensystem und kaum das Phononensystem in der Beschusszone anregen, um die schweren Atome aus ihren Positionen im Kristallgitter zu entfernen.

Die beschossene Oberfläche weist dabei der Materialverdampfung ähnliche Spuren auf, was Bildung von Radiationsdefekten (*Leerstellen*) und eine Kompressionsspannung in der obersten Schicht verursachen könnte. Bei der in (5.2.2) berechneten Temperaturerhöhung während der Elektronenbeschuss kann es nur um Sublimation durchs Erreichen des kritischen Sublimationsdrucks an der Oberfläche der beschossenen FGL-Probe handeln.

Auf den Diffraktogrammen von der Oberfläche der beschossenen Proben ist eine Intensitätsumverteilung zwischen den Martensitreflexen (111) und $(11\bar{1})$

mit Faktor $K_{12} \equiv \frac{I_{(111)_m}}{I_{(11\bar{1})_m}} \gg 1$ (**Abb. 34 b**) deutlich zu sehen. Der Elektronen-

beschuss hat also die Struktur der Probe durch starkes Elektron-Elektronen-Wechselwirken doch wesentlich beeinträchtigt. Um diese Wirkung in der ganzen Eindringtiefe R_{eff} der Einwirkungszone zu untersuchen, wurden Materialschichten von $(5 \div 10)\mu m$ schrittweise abgeätzt. Bei jedem Schritt wurden Diffraktogramme aufgenommen (**Abb. 35 a**).

Die effektive Eindringtiefe der Elektronen mit Energie E_0 beim Beschuss von Metallen mit Dichte ρ beträgt theoretisch:

$$R_{eff} \cong E_0^2 / \rho \cdot b \cong 130 \mu m, \quad (5.2.3)$$

wobei b ein empirischer mit der Atomnummer des Metalls zusammenhängender Parameter ist. Auf dieser Strecke verlieren die Elektronen ihre ganze Energie E_0 , was eine in dieser Zone wirkende Schockwelle erzeugt. Die experimentell gemessene Länge [94, 95] dieser Schockwelle beträgt ca. $120\mu\text{m}$ (**Abb. 35 a**) und stimmt mit der berechneten Eindringtiefe von Elektronen (5.2.3) gut überein.

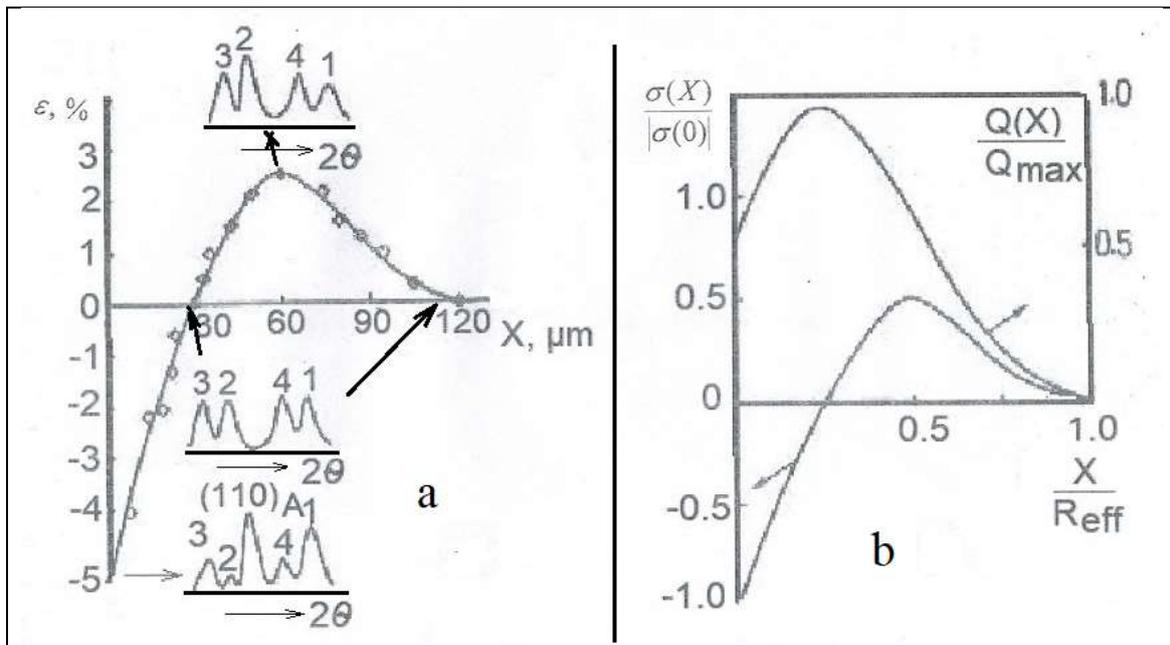


Abb. 35. Verteilung der quasiplastischen martensitischen Verformung $\varepsilon_q(X)$ durch die Eindringtiefe nebst entsprechender Diffraktogrammabschnitte (a) sowie der dynamischen Innenspannungen $\sigma^{\text{int}}(X)$ und der Elektronenenergieverluste $Q(X)$ (b) während des Elektronenbeschusses.

Die Intensität der Röntgenbeugungsreflexe wird bei den gleichen anderen Bedingungen durch den Flächenhäufigkeitsfaktor bestimmt. Der Flächenhäufigkeitsfaktor ist die Anzahl von Atomebenen mit dem gleichen 2θ -Braggwinkel. Sind die Orientierungen dieser Atomebenen gleich verteilt, werden die Reflexintensitäten ebenfalls statistisch gleich verteilt. Eine Umverteilung der Intensität zwischen den Martensitreflexen kommt also naturgemäß bei martensitischer Verformung durch Monodomänisierung bzw. Texturierung der Martensitpolydomänen unter Einwirkung von mechanischen Außen- oder Innenspannungen zustande. Der quantitative Zusammenhang zwischen der Martensitverformung

durch mechanische Spannung und der Intensitätsumverteilung war experimentell untersucht und festgestellt worden (*Abb. 33 b*).

Da die Röntgenbeugungsaufnahmen der flachen Proben bedürfen, wurden die gleichen *NiTi*-Polykristallproben in martensitischem Zustand in Stahlringe mit verschiedenen Radien hineinverformt und bei 400°C während $0.5h$ gealtert, um die durch Kraftmemoryeffekt bei Rückstellungsversuch entstehende Spannungen (§4.5.1, *Abb. 21 b*) durch plastische Verformung abzubauen und die Ringform als die Tieftemperaturform zu fixieren. Beim Geradebiegen zur flachen Form wird die Probe quasiplastisch verformt, und zwar an der Innenseite gedehnt (*Zug-Verformung*) und an der Außenseite komprimiert (*Druck-Verformung*). Die Verformungsgröße wird durch den Radius r der Stahlringe und die Dicke X der FGL-Probe $\varepsilon_q = \frac{X}{2r} \cdot 100\%$ festgelegt (*Abb. 34 b*).

Die an den so verformten Proben gemessenen Intensitäten von Reflexen $(111)_{B19'}$ und $(020)_{B19'}$ sind an der Druckseite wesentlich größer als die von Reflexen $(11\bar{1})_{B19'}$ und $(002)_{B19'}$, während das Verhältnis an der Zug-Seite umgekehrt ist. Die Intensität eines (hkl) -Reflexes $I_{(hkl)}$ wird, wie bereits erklärt, durch Flächenhäufigkeitsfaktor, also durch die Anzahl der in Röntgenbeugung mit dem Braggwinkel 2θ beteiligten Atomebenen $N_{(hkl)}$ bestimmt:

$$I_{(hkl)} \propto N_{(hkl)}. \quad (5.2.4)$$

Die Umorientierung (*Monodomänisierung, Texturierung*) von Martensitpolydomänen (*Abb. 2 b*) findet durch Anstieg der Anzahl der zur Außenspannungsachse und deren Vorzeichen günstig orientierten Martensitpolydomänen bzw. der positiv orientierten Atomebenen $N_{(hkl)}^+$ statt, deren Verschiebung einen positiven

Verformungsbeitrag in Richtung der Spannungsachse auf Kosten von negativ orientierten Atomebenen $N_{(hkl)}^-$ leisten, so ähnlich wie es in §3.1.1 und §4.4.4 behandelt wurde.

Die Gesamtverformung kann dann durch das Verhältnis zwischen diesen Anzahlen bzw. Reflexintensitäten berechnet werden:

$$\varepsilon_q(\sigma) = \gamma_M \cdot \frac{1 - N_{(hkl)}^- / N_{(hkl)}^+}{1 + N_{(hkl)}^- / N_{(hkl)}^+} = \gamma_M \cdot \frac{1 - K_{ij}}{1 + K_{ij}} \cdot \delta_{ij}, \quad (5.2.5)$$

wobei $K_{ij} < 1$ immer ist, und δ_{ij} ein der Kronecker-Delta ähnliches Umstellungssymbol $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } K_{ij} = K_{12} < 1 \\ -1, & \text{wenn } K_{ij} = K_{21} < 1 \end{cases}$ ist. Das Verhältnis (5.2.5) stimmt

gut mit experimentell gemessenen Verformungswerten (**Abb. 33 b**) überein, allerdings nur bis zu Verformungen $\varepsilon_q(\sigma) \leq 5\%$. Die Diskrepanzen bei größeren Verformungen $\varepsilon_q(\sigma) > 5\%$ entstehen anscheinend durch Wechsel des Verformungsmechanismus von purer Umorientierung der Martensitphase zu einem anderen bei größeren Spannungen, was auch bei resistometrischen Untersuchungen der ferroelastischen Verformung (§4.2.3, **Abb. 11 c**) bestätigt wurde.

Mithilfe dieser Methode wurde das Profil der während der Bestrahlung wirkenden dynamischen Druck-Zug-Spannungen anhand der zurückgebliebenen quasiplastischen martensitischen Verformung untersucht (**Abb. 35 a**). Die Intensitätsverhältnisse in beschossenen Proben unterscheiden sich allerdings von denen in mechanisch verformter Proben: Die Intensität der $(002)_{B19'}$ - und $(020)_{B19'}$ -Reflexe bleibt unverändert gleich und konstant, während sich die

Intensität der $(111)_{B19'}$ - und $(11\bar{1})_{B19'}$ - Reflexe genauso wie bei mechanischer Verformung verteilt und der Gleichung (5.2.5) entspricht. Dies erklärt sich durch die Einwirkungssymmetrie: Der Elektronenstrahl wirkt isotrop in zweidimensionalen zum Strahl senkrecht gerichteten Atomebenen (*axiale Symmetrie bzw. axiale Textur*), wohingegen die mechanische Spannung einachsrig einwirkt.

Die dynamischen Spannungen verbreiten und verteilen sich wie eine Schockwelle durch die Tiefe der beschossenen Zone. An der Oberfläche wirken Druckspannungen, die bei der Tiefe $X \approx 30\mu m$ zur Zug-Spannungen wechseln. Dadurch entsteht eine unverformte Zone, welche die Ursprungswerte der Umwandlungstemperaturen M_s und A_f verantwortet. Das Profil von dynamischen Spannungen (**Abb. 35 b**, *linke Ordinatenachse*) ist ein strukturelles Abbild von dynamischen, während der Zeit im Nanosekundenbereich in der beschossenen Zone wirkenden Prozessen, die in Realzeit zu registrieren unmöglich wäre.

Dieses Profil (**Abb. 35 b**, *rechte Ordinatenachse*) ist eine direkte Ableitung der Verteilungsfunktion der Elektronenenergieverluste durch die Eindringtiefe [94, 95]:

$$\sigma(X) = -grad_X [U(X)], \quad (5.2.6)$$

wobei $U(X) \cong P \cdot Q(X)$ das Wechselwirkungsenergie zwischen Impulselektronen und dem Elektronen-Phononen-System des Festkörpers und P ein Koppelungsparameter sind. Der Letztere lässt ein quantitatives Verhältnis zwischen den dynamischen Spannungen und den Elektronenimpulsparametern wiederherstellen, falls er experimentell bestimmt werden kann. Also, auch diese Eigenschaft von FGL kann als Gedächtnis auf Einwirkungen von Impulsen mit Dauer bis zum Nanosekundenbereich bezeichnet und verwendet werden.

Die Röntgenbeugung findet in einer Oberflächenschicht mit der Tiefe von $(20 \div 30) \mu\text{m}$ statt. Die Intensitätsverluste bei Röntgenaufnahmen von diesen Tiefen betragen $(75 \div 95)\%$. In dieser Zone wurde quasilastische martensitische Druckverformung experimentell nachgewiesen (**Abb. 35 a**). Der dynamische Druck verursacht intensive Sublimation an der Oberfläche, welche Bildung von Radiationsdefekten in der Oberflächenschicht zur Folge hat. Die Absorption der Radiationsdefekte durch die Stapelfehler führt zur Erhöhung der freien Energie des Martensits. Dies senkt die lokale Gleichgewichtstemperatur T_0' (**Abb. 1 b**) und somit die Umwandlungstemperaturen M_f und A_s (**Abb. 34 a, b**).

Solche ausgedehnten Hystereseschleifen sind manchmal nützlich für praktische Anwendungen und werden sonst durch Erschaffen von künstlichen Strukturgradienten in komplex strukturierten FGL-Proben [96-98] herbeigeführt.

5.3 Monodomänisierung des Martensits als der Stabilisierungsmechanismus

5.3.1 Martensitstabilisierung durch ferroelastische Verformung

Bei der thermoinduzierten martensitischen Hinumwandlung entstehen bis zu zwölf verschiedene Orientierungsvarianten von Martensitpolydomäne durch Scherung in 24 energetisch äquivalenten Schubsystemen (§4.4.4, **Tabelle 3**). Entstehung einer Martensitmonodomäne ist möglich nur bei der Hinumwandlung in einem anisotropen Spannungsfeld, z.B. unter einachsiger Außenspannung oder durch Umorientierung des thermoinduzierten Martensits. Die vollständige Monodomänisierung wird allerdings nur durch komplette Zyklen der ferroelastischen Zug-Druck-Verformung einer FGL-Probe in martensitischem Zustand ($T < M_f < T_0'$) erreicht.

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der mechanischen Hysterese bei Übergang von purer pseudoelastischer Zug-Druck-Hysterese in austenitischem

Zustand ($T > A_f > T_0'$) über die gemischte Hysterese im Zweiphasentemperaturbereich $M_f < T < A_s$ zu purer ferroelastischer Hysterese in martensitischem Zustand (**Abb. 22 a-c**) bei einer schrittweisen Temperatursenkung zeigte nicht nur keine Temperaturabhängigkeit der mechanischen Hysterese, sondern auch einen ganz überraschenden Effekt.

Nach dem Messungsdurchlauf der mechanischen Hysterese bei Temperatursenkung von $T > A_f > T_0'$ bis $T < M_f < T_0'$ war der Rückdurchlauf dieser Messungen bei Temperaturerhöhung von Bereich $T < M_f < T_0'$ bis in Bereich $T > A_f > T_0'$, also zurück zur pseudoelastischen Hysterese nicht mehr möglich, bzw. der Übergang von der Ferroelastizität zur Pseudoelastizität wurde nicht erreicht. Die Probe blieb in martensitischem Zustand in Temperaturbereich weit über die Finishtemperatur A_f der thermoinduzierten Rückumwandlung der Ausgangsprobe. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurden kleine Stücke für Kalorimetrie aus den monodomänisierten Proben mit einer völlig strukturlosen glatteren Oberfläche ausgeschnitten und untersucht [13, 14].

Die kalorimetrischen Ergebnisse zeigten, dass die martensitische Rückumwandlung einer durch ferroelastische Verformungszyklen erschaffenen Martensitmakromonomäne in den stabilen Austenit $M^m \rightarrow A$ während der ersten Erwärmung bei erhöhten Temperaturen $A_f^{M^m \rightarrow A} = A_f^{M^p \rightarrow A'} + (50 \div 100)^\circ\text{C}$ stattfindet (**Abb. 36 a-c**). Diese Rückumwandlungstemperatur ist umso höher, je breiter die ursprüngliche thermische Hystereseschleife (*Cu – Al – Mn- und Cu – Al – Ni-Einkristalle im Vergleich zu Cu – Al – Zn-Einkristallen*) und je größer die Amplitude der ferroelastischen Verformung $\Delta\varepsilon_f$ sind.

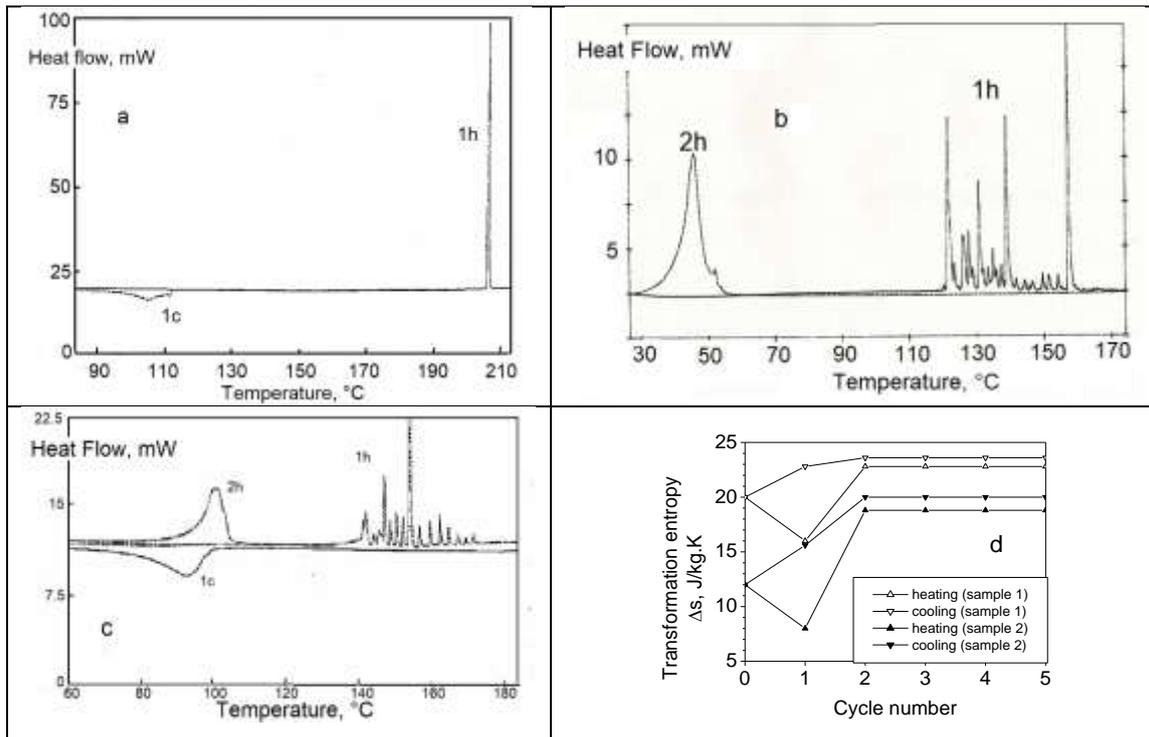


Abb. 36. Kalorimetrische Messkurven [13, 14]: Temperaturen der martensitischen Rückumwandlungen $M^m \rightarrow A$ beim ersten Erwärmen (1h), der Hinumwandlung $A' \rightarrow M^P$ beim ersten Abkühlen (1c) und der Rückumwandlung $M^P \rightarrow A'$ beim zweiten Erwärmen (2h) der $Cu - 24.0at\%Al - 4.7at\%Ni - \langle 110 \rangle$ -Einkristalle nach Zyklen der ferroelastischen Verformung mit Amplituden $\Delta\varepsilon_f^M = 8\%$ (a) und $\Delta\varepsilon_f^M = 4\%$ (c) sowie der $Cu - 20.7at\%Al - 10.7at\%Mn - \langle 110 \rangle$ -Einkristalle mit einer stark entwickelten Blockstruktur nach Zyklen der ferroelastischen Verformung mit einer Amplitude $\Delta\varepsilon_f^M = 8\%$ (b). Umwandlungsentropien (d) der $Cu - 15.2at\%Al - 16.6at\%Zn - \langle 110 \rangle$ -Einkristallen, HTI (sample 1) und HTII (sample 2) im Ausgangszustand ($n = 0$) gleich nach ihrer Stabilisierung durch ferroelastische Verformung ($n = 1$), 1h und 1c) und in weiteren Thermozyklen ($n \geq 2$).

Diese Versuche zeigten also, dass die durch zyklische ferroelastische Verformung entstandenen Martensitmakromonodomänen zwar in der ferroelastischen Verformung teilnehmen, sich aber bei der Temperaturerhöhung über den ursprünglichen Temperaturbereich $M_f \div A_f$ nicht mehr in den metastabilen Austenit A' umwandeln.

Die $M^m \rightarrow A$ -Rückumwandlung findet bei erhöhten Temperaturen statt und weist explosive Umwandlungskinetik in einem schmalen $A_s^{M^m A} \div A_f^{M^m A}$ -Temperaturintervall auf bzw. verläuft in mehreren diskreten Schritten mit scharfen einzelnen Maxima. Die Anzahl solcher diskreten Maxima (**Abb. 36 b und 36 c**) soll offensichtlich der Anzahl der substrukturlosen Makromonodomänen von verschiedener Größe entsprechen.

Die beim ersten Erwärmen gemessene latente Umwandlungswärme $\Delta q^{M^m \rightarrow A}$ ist gleich der in der Ausgangsproben $\Delta q^{M^p \rightarrow A'}$. Dies widerspricht den auf monodomänisierten mehrkristallinen *NiTi*-Proben gemessenen Daten [19, 20], die nicht nur über Erhöhung der Rückumwandlungstemperaturen bis zu 40°C , sondern auch über Erhöhung der latenten Umwandlungswärme bis zu einem Beitrag von 10J/kg berichten.

Die Erhöhung der latenten Umwandlungswärme würde die Senkung der inneren Energie des monodomänisierten Martensits im Vergleich zur inneren Energie der Martensitpolydomänen $U^{M^m} = F^{M^m}(T=0) < U^{M^p} = F^{M^p}(T=0)$ bedeuten und ebenfalls zu Erhöhung der Rückumwandlungstemperatur bei den gleichen Entropiewerten $\Delta s^{M^m A} = \Delta q^{M^m A} / T_0 = \Delta s^{M^p A'} = \Delta q^{M^p A'} / T_0'$ beim ersten Erwärmen führen (**Abb. 1 b**).

Die Entropiedifferenz $\Delta s^{M^m A}$ zwischen einer Martensitmakromonodomäne und dem stabilen Austenit ist dementsprechend kleiner als die $\Delta s^{M^p A'}$ zwischen den Martensitpolydomänen und dem metastabilen Austenit. Bei diesen Berechnungen wurden die Gleichgewichtstemperaturen der Einheitlichkeit halber in die Mitte der Rückumwandlungstemperaturbereich auch bei diskreten Formen der

Messkurven $T_0 = \left(A_s^{M^m A} + A_f^{M^m A} \right) / 2$ und $T_0' = \left(A_s^{M^p A'} + A_f^{M^p A'} \right) / 2$

(**Abb. 36 b, c**) gesetzt. Diskrete Rückumwandlung weist darauf hin, dass der monodomänisierte Martensit aus mehreren großen Makromonodomänen mit unterschiedlichem Grad der Monodomänisierung und dementsprechend mit unterschiedlichen Rückumwandlungstemperaturen besteht.

Kleinere Umwandlungsentropie bedeutet, dass die Steigungsdifferenz der Geraden $F^{M^p}(T)$ und $F^{A'}(T)$ kleiner als die der Geraden $F^{M^m}(T)$ und $F^A(T)$ geworden ist (**Abb. 1 b**), weil entweder die Entropie $S = S_{config} + S_{vib}$ der Martensitmonodomäne durch größere Konfigurationsentropie $S_{config}^{M^m} > S_{config}^{M^p}$ größer als die der Martensitpolydomäne $S^{M^m} > S^{M^p}$ ist, oder auch weil die Entropie des metastabilen Austenits durch größere Vibrationsentropie $S_{vib}^{A'} > S_{vib}^A$ größer als die des stabilen Austenits $S^{A'} > S^A$ ist.

Derartiger Stabilisierungseffekt wurde auch durch Widerstandmessungen $\Delta R(T)$ registriert (**Abb. 10 c, Hystereseschleife 2**). Die Phasenfraktion des stabilisierten Martensit $z_s^{M^p}$ (*tiefgestellter Index s*) kann durch Widerstandsdifferenz $\Delta R_s^{M^p A'}$ zwischen dem elektrischen Widerstand der Ausgangsprobe und dem der ferroelastisch verformten Probe mit einem Teil des stabilisierten Martensits berechnet werden (4.2.14).

Die aus der thermoinduzierten Umwandlung durch Umorientierung stabilisierten und somit aus den Umwandlungszyklen ausgeschalteten Martensitmonodomänen erzeugen im Austenit interne Spannungsfelder, die für den Zweiweg-

Formgedächtniseffekt (§4.5.1) wichtige orientierende Wirkung auf die Keimbildung und Wachstum von reversiblen thermoinduzierten Martensitpolydomänen ausüben.

All diese Martensitstabilisierungseffekte, auch Hystereseerweiterungseffekte fälschlicherweise genannt [99-101], wurden in meisten Forschungsarbeiten als Ergebnis der Blockierung von Phasen- bzw. Domänengrenzen durch diverse irreversible Defekte wie Versetzungen, Leerstellen, Einschlussatome oder deren Kombinationen erklärt, also als Ergebnis einer Außeneinwirkung auf die beweglichen innenmartensitischen Grenzen und nicht als der spezifische und grundsätzliche Eigenschaftensunterschied zwischen einer Martensitmakromonodomäne und einer Martensitpolydomäne betrachtet, wie es zum ersten Mal in [13, 14] behauptet wurde.

5.3.2 Martensitstabilisierung durch mechanische Schockeinwirkung

Um die Rolle von irreversiblen Defekten wie Versetzungen in der Martensitstabilisierung zu klären, wurde eine gewalzte und standardmäßig wärmebehandelte (HTI) polykristalline $Cu - 13.4at\% Al - 4.0at\% Ni$ -Probe in ihrem Zweiphasenzustand bei der Raumtemperatur durch mechanische Schockeinwirkung behandelt, also durch ein Projektil mit Gewicht von ca. $10^{-2} kg$ und einer Geschwindigkeit von ca. $200 m/s$ durchgeschossen.

Die Röntgenogramme der am Rande des Durchschusslochs ausgeschnittenen Proben (**Abb. 37**) zeigen eine Intensitätsumverteilung von Reflexen der $9R$ -Martensitphase und Reduzierung deren Anzahl sowie Intensitätsreduzierung von $B2$ -Austenitreflexen. Dies weist auf die Verformung des Martensits durch Umorientierung von thermoinduzierten Martensitpolydomänen bzw. auf eine starke Texturierung der Martensitphase (**Abb. 33 b**) [85, 94, 95] sowie auf die pseudoplastische Verformung der Probe durch Umwandlung des restlichen Austenits in den

monodomänisierten Martensit $A' \rightarrow M^m$ hin. Die Vergrößerung des Verhältnisses der Breite zur Höhe von Reflexen ist ein Beleg für intensive plastische Verformung des Martensits unter der mechanischen Schockeinwirkung.

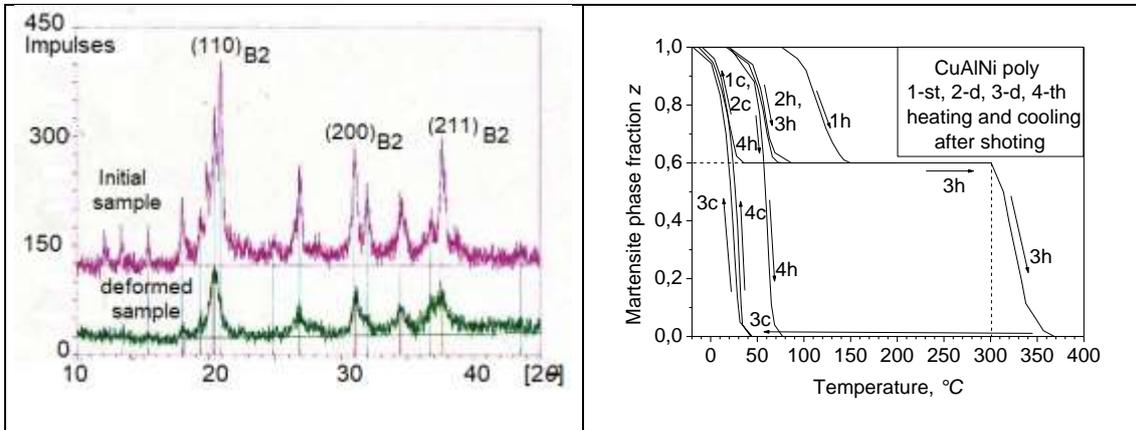


Abb. 37. Die von polykristallinen Ausgangsproben $Cu - 13.4at\% Al - 4.0at\% Ni$ bei der Raumtemperatur im $B2 + 9R$ -Zustand (oben) und nach der Schockeinwirkung (unten) aufgenommenen Röntgen-Diffraktogramme (Fe -Strahlung)

Abb. 38. Kalorimetrisch ermittelte Umwandlungstrajektorien $z(T)$ derselben Probe im nach Schockbehandlung ersten Erwärmen ($1h$) und weiteren Kühlungs-Erwärmungs-Thermozyklen (c – Kühlung, h – Erwärmung).

Der Effekt dieser Faktoren auf die Martensitstabilisierung zeigen die aus kalorimetrischen Daten berechneten Umwandlungstrajektorien in nachfolgenden Erwärms-Abkühlungs-Thermozyklen (**Abb. 38**). Die martensitische Rückumwandlung findet bei erster Erwärmung nicht im Temperaturbereich $A_s \div A_f$ der ursprünglichen $M^p \rightarrow A'$ -Rückumwandlung (etwa $(40 \div 70)^\circ C$) der Ausgangsprobe, sondern bei viel höheren Temperaturen im Bereich von etwa $(90 \div 140)^\circ C$ statt (**Abb. 38**, Linie $1h$).

Die gemessene latente Umwandlungswärme $\Delta q^{M^m A}$ beträgt dabei nur noch etwa 40% von der ursprünglichen latenten Umwandlungswärme der Rückumwandlung $\Delta q^{M^p A'}$. Das bedeutet, dass der Rest der Martensitphase von 60%

(4.3.2) noch irreversibel geblieben ist. Bei den darauffolgenden Abkühlungs-Erwärmungs-Zyklen finden die Hin- und Rückumwandlungen der durch das erste Erwärmen wiederhergestellten Martensitpolydomänen wieder in den für die Ausgangsprobe normalen ($M_s \div M_f$)- und ($A_s \div A_f$)-Temperaturbereichen statt (**Abb. 38**, Linien 1c, 2h, 2c, 3h).

Als die Probe im Kalorimeter während des dritten Erwärmens (3h) weiter bis über 300°C aufgeheizt wurde, wandelte der restliche Teil von 60% des stabilisierten Martensits zwischen $(300 \div 360)^\circ\text{C}$ in den Austenit um. Bei darauffolgenden Abkühlen und Erwärmen finden die kompletten Hin- und Rückumwandlungen der Probe wieder in einem für die Ausgangsprobe normalen Temperaturbereich statt (**Abb. 38**, Linien 3c, 4h). Die Temperaturverschiebung zwischen Hinumwandlungstrajektorien (**Abb. 38**, Linien 3c, 4c) ist auf die verschiedene Scangeschwindigkeiten beim 3. ($\dot{T} = 10\text{K} / \text{min}$) und 4. ($\dot{T} = 5\text{K} / \text{min}$) Abkühlen zu erklären [51]. Die Messergebnisse sind von dem Abstand zum Durchschussloch unabhängig, was nachweist, dass die Schockwelle von derselben Intensität durch das ganze Probenvolumen hindurch wirkte.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Martensitphase durch die mechanische Schockeinwirkung durch zwei Mechanismen stabilisiert wurde. Der erste ist derselbe wie der für die oben bereits diskutierte Erhöhung der Rückumwandlungstemperatur um bis zu 100°C ($A_f^{M^m A} = A_f^{M^p A} + 100^\circ\text{C}$) nach den ferroelastischen Verformungszyklen (**Abb. 36 a-c**): Monodomänisierung und Texturierung der ursprünglich verschieden orientierten thermoinduzierten Martensitpolydomänen durch Umorientierung während der mechanischen Schockeinwirkung. Dafür spricht die quantitativ in demselben Bereich von $(50 \div 100)^\circ\text{C}$ liegende Erhöhung der ursprünglichen Rückumwandlungstemperaturen (**Abb. 38**, Linie 1h).

Der Unterschied zu einkristallinen ferroelastisch verformten Proben liegt darin, dass die Rückumwandlung der durch die Schockeinwirkung entstandenen Martensitmonodomänen in polykristallinen Proben nicht explosiv in einem schmalen $(A_s \div A_f)$ -Temperaturbereich, sondern in einem sogar mehr als der in ursprünglichen Proben ausgedehnten $(A_s' \div A_f')$ -Temperaturbereich von 50°C passiert. Dies ist offensichtlich auf eine viel Kompliziertere als einachsige mechanische Einwirkung auf die Martensitpolydomänen einer mehrkristallinen Probe und dementsprechend auf eine viel größere Anzahl von energetisch, z.B. durch den Umorientierungsgrad unterschiedlichen Martensitmonodomänen zurückzuführen.

Ein ähnliches Bild wurde auch in $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Mn}$ -Einkristallen mit einer stark entwickelten, röntgenographisch diagnostizierten Blockstruktur beobachtet, bei der die Rückumwandlung nach den ferroelastischen Verformungszyklen bei erhöhten Temperaturen aus mehreren einzelnen explosiven Rückumwandlungen in einem ausgedehnten Temperaturbereich besteht (*Abb. 36 b*). Die ferroelastische Verformung mit kleineren Amplituden erzeugt offensichtlich eine Mischung von Martensitvarianten mit unterschiedlichem Monodomänisierungsgrad, was zur ähnlichen Rückumwandlungskinetik der $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Ni}$ -Einkristallen führt (*Abb. 36 c im Vergleich mit Abb. 36 a*).

Der zweite Stabilisierungsmechanismus ist ebenfalls durch die experimentell festgestellte Temperaturerhöhung der Rückumwandlung für 60% des restlichen stabilisierten Martensits zu ergründen. Es ist aus der Werkstoffkunde gut bekannt, dass die Entfestigung oder Erholung der plastisch verformten und durch eine metastabile Versetzungsstruktur verfestigten Metallen durch die thermisch aktivierte Bewegung von Versetzungen zustande kommt. Diese Bewegung setzt ein, wenn

die für jedes Metall charakteristische Aktivierungsenergie in Arrhenius-Gleichung (5.1.1) beim Erwärmen über eine kritische Anlasstemperatur $T_a \approx 0,4 \cdot T_m$ erreicht wird, wobei T_m die Schmelztemperatur des Metalls ist.

Die Anlasstemperatur ist für Kupfer $T_a \approx 543 K$, also etwa $270^\circ C$ für die schockbehandelten *Cu*-Basis FGL-Proben. Die durchs Erwärmen direkt im Kalorimeter experimentell festgestellte Rückumwandlung des restlichen stabilisierten Martensits findet auch in dem Temperaturbereich von $(300 \div 360)^\circ C$ (*Abb. 38, Linie 3h*) mit 60% der gemessenen latenten Umwandlungswärme von der in Ausgangsproben statt. Also, der zweite Mechanismus der Martensitstabilisierung ist seine Verfestigung durch die plastische Verformung bzw. durch intensive Multiplizierung von Versetzungen innerhalb des davor monodomänisierten Martensits, was diesen bis zur Anlasstemperatur T_a irreversibel macht.

So kann daraus geschlussfolgert werden, dass die Verformung einer FGL-Probe bei der Schockeinwirkung das ganze für FGL bekannte Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit einem elastischen Bereich, einem quasiplastischen Fließen durch Umorientierung und partielle Monodomänisierung von Martensitpolydomänen bzw. einem pseudoelastischen Fließen durch die spannungsinduzierte Umwandlung des vorhandenen Austenits in den teilweise monodomänisierten Martensit, dem zweiten elastischen Bereich und einem echt plastischen Fließen, Verfestigung des Martensits durch Multiplizierung und Bewegung von Versetzungen, bis zur der Bruchgrenze durchläuft.

Der Martensit wird dabei durch die beiden Fließmechanismen stabilisiert und aus dem bei den normalen Umwandlungstemperaturen um die lokale Gleichgewichtstemperatur T_0' reversiblen martensitischen $M^P \leftrightarrow A'$ -Umwandlung bis

zum Erwärmen zunächst über die Temperatur $A_f^{M^m A} > A_f^{M^p A'} > T_0'$ und schließlich über die Temperatur $T > T_a$ ausgeschaltet.

Die beiden Stabilisierungsmechanismen, die Monodomänisierung (*Index „m“*) und die plastische Verformung durchs Versetzungsmultiplizieren (*Index „d“*), lassen sich experimentell durch die Temperaturdifferenzen $\Delta T_m = A_f^{M^m A} - T_0' \approx 60^\circ\text{C}$ und $\Delta T_d = T_a - T_0' \approx 300^\circ\text{C}$ deutlich unterscheiden.

Die hier gewonnene Erkenntnis über die Martensitstabilisierung durch Monodomänisierung ohne plastische Verformung spielt entscheidende Rolle für praktische Anwendungen von FGL als zyklisch beanspruchbaren Aktoren, wie z.B. [59-65]. Die auf Martensitstabilisierung zurückzuführende Degradierung der Formgedächtniseigenschaften mit der Anzahl von Arbeitszyklen ist das grundlegende Problem für solche Anwendungen.

Nun kann das Problem dadurch gelöst werden, dass die Vorrichtung mit den FGL-Aktoren durch kurzes Erwärmen, z.B. durch einen Stromstoß oder in einem Trockenofen bis zu einer maximalen Temperatur $T_{\max} = A_f + 100^\circ\text{C}$ behandelt wird. So eine kurze Niedrigtemperatur-Wärmebehandlung stellt die Formgedächtniseigenschaften mit dem kleinsten Aufwand vollständig wieder her, ohne die Nicht-FGL-Bestandteile der Vorrichtung zu schädigen.

5.4 Lokale Stabilisierungseffekte

5.4.1 Gedächtnis für Rückkehrpunkte in ferroelastischen Verformungszyklen

Die thermoinduzierten Martensitpolydomänen stellen alle zwölf Orientierungsvarianten dar, welche verschiedene durch den schmidtschen Orientierungs-

faktor $\mu = \cos \phi \cdot \cos \varphi$ (§4.4.3, **Tabelle 3**) bestimmte Beiträge zu der martensitischen Gesamtverformung einer FGL-Probe in martensitischem Zustand bei einer einachsigen Belastung leisten und unterschiedlich belastet werden.

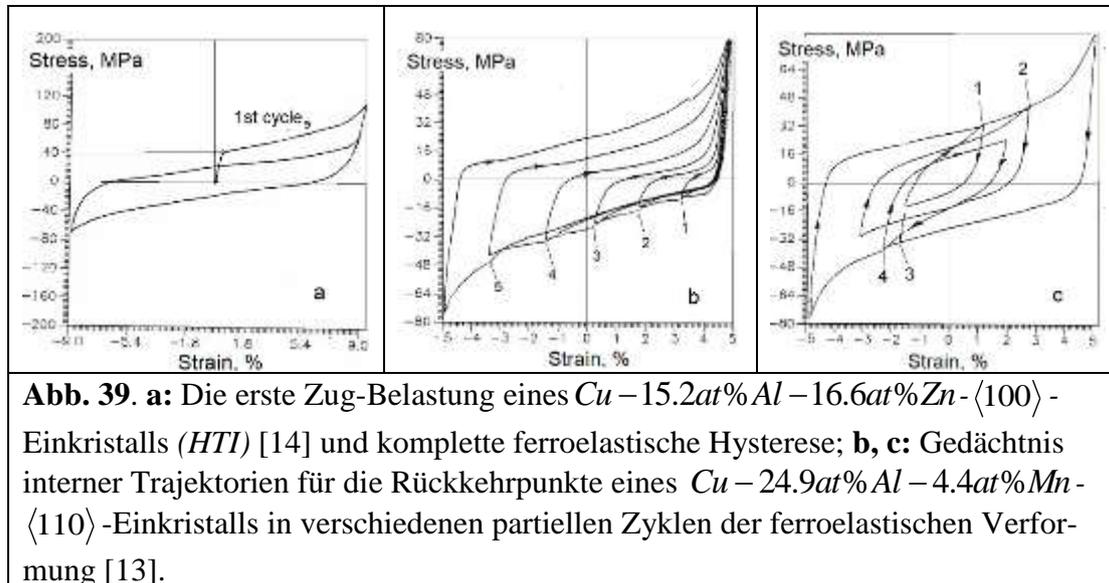


Abb. 39. a: Die erste Zug-Belastung eines $\text{Cu}-15.2\text{at}\% \text{Al}-16.6\text{at}\% \text{Zn}-\langle 100 \rangle$ -Einkristalls (HTI) [14] und komplette ferroelastische Hysterese; **b, c:** Gedächtnis interner Trajektorien für die Rückkehrpunkte eines $\text{Cu}-24.9\text{at}\% \text{Al}-4.4\text{at}\% \text{Mn}-\langle 110 \rangle$ -Einkristalls in verschiedenen partiellen Zyklen der ferroelastischen Verformung [13].

Bei der ersten Zug-Belastung $\sigma_f^+ > 0$ des polydomänen Martensits liegt die martensitische Fließgrenze σ_{qy}^P als Beginn der quasiplastischen martensitischen Verformung durch Umorientierung $M^P \rightarrow M^{m+}$ etwa doppelt so hoch (**Abb. 39 a**) wie die Zugspannung σ_f^+ bei $\varepsilon_f = 0$ in weiteren kompletten Zyklen der ferroelastischen martensitischen Verformung, bei denen eine bei der Zugverformung entstandene Martensitmakromonodomäne M^{m+} in eine andere bei der Druckverformung entstehende Martensitmakromonodomäne M^{m-} umgewandelt (*umorientiert*) wird.

Wird die Probe nach der ersten Zug-Belastung wieder bis zu $\sigma = 0$ entlastet, bleibt die martensitische Verformung erhalten (*Quasiplastizität*). Diese Verformung wird erst durch Erwärmung über die ursprüngliche A_f -Temperatur zurückgestellt (*Formgedächtniseffekt*). Eine Verschiebung der A_f -Temperatur in

so einem typischen Formgedächtnis-Verfahren wurde nicht beobachtet ggf. nicht speziell untersucht. Dies bedeutet, dass die Umorientierung von Martensitpolydomänen bei der ersten Zug-Belastung ohne Reduzierung der Anzahl von innenmartensitischen $M^P M^P$ -Polydomänengrenzen stattfindet.

Nur die Monodomänisierung mit der Annihilation von innenmartensitischen $M^P M^P$ -Polydomänengrenzen und Zwillingsgrenzen (*Stapelfehlern*) durch komplette Zyklen der ferroelastischen Zug-Druck-Verformung erschafft eine einzige bzw. einige mehrere Martensitmakromonomodomen, die sich bei erheblich höheren Temperaturen $T \rightarrow T_0 > T_0'$ in den stabilen Austenit umwandeln.

Sowohl die innenmartensitischen $M^P M^P$ -Polydomänengrenzen als auch Zwillingsgrenzen bzw. Stapelfehler annihilieren durch Verbindung unter einer Außenspannung von Partialversetzungen zu Vollversetzungen. Diese gleiten dann, durch Spiegelkräfte getrieben, zu Rändern des Einkristalls bzw. auch zu Korngrenzen in Mehrkristallen hinaus. Nach mehreren Zyklen der ferroelastischen Verformung offenbaren sich, insbesondere an den Proben mit einer großen ferroelastischen Hysterese, Risse und sogar Ausbrüche von kleinen Probeteilen an deren Rändern.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch im ersten Zyklus der Druckverformung $\sigma_f^- < 0$ sowohl an $Cu - 15.2at\% Al - 16.6at\% Zn - \langle 100 \rangle$ -Einkristallen (**Abb. 32 b**) mit einer schmalen Hysterese als auch an $Cu - 24.9at\% Al - 4.4at\% Mn - \langle 110 \rangle$ -Einkristallen mit einer viel breiteren Hysterese (**Abb. 39 b**) beobachtet. Ein $Cu - 20.7at\% Al - 10.7at\% Mn - \langle 110 \rangle$ -Einkristall (**Abb. 40 a**) weist diesen Effekt allerdings nicht auf. Es liegt offenbar daran, dass das Einkristall einer Zugvorverformung von etwa 2.5% durch Innenspannungen bereits ausgesetzt

worden war, worauf die Asymmetrie der ferroelastischen Hystereseschleife relativ der Null-Spannungsachse hinweist.

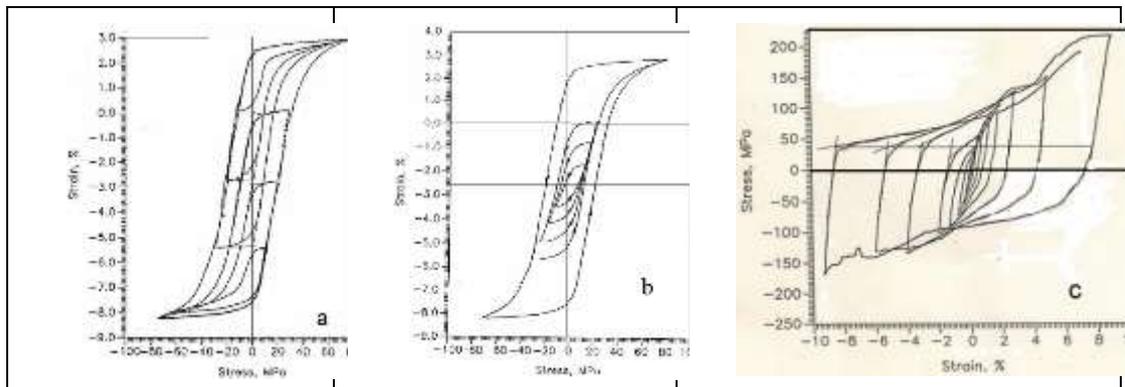


Abb. 40. Partielle Zyklen der ferroelastischen Verformung des $\text{Cu}-20.7\text{at}\% \text{Al}-10.7\text{at}\% \text{Mn} - \langle 110 \rangle$ -Einkristalls von der Zug- und Druck-Seiten (a), Hysteresedegradierung bei spiralförmigen Amplitudeverkleinerung der ferroelastischen Verformung desselben Einkristalls in partiellen Zyklen (b – beide in der ferromagnetischen Achsendarstellung) und eines $\text{Cu}-13.4\text{at}\% \text{Al}-4.0\text{at}\% \text{Ni} - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls (c).

Das Vorhandensein von verschieden orientierten, durch Zugverformung nicht umorientierten Martensitpolydomänen bzw. nicht annihilierten innenmartensitischen Grenzen führt zu einer Erhöhung der martensitischen Druckfließgrenze σ_{fy}^- bei der ersten Druckbelastung. In weiteren Verformungszyklen kommt die Erhöhung nicht mehr vor. Dies erscheint in partiellen Zyklen als Gedächtnis von inneren Verformungstrajektorien für die Rückkehrpunkte oder als der **RPM**-Effekt (**R**eturn **P**oint **M**emory).

Wird die Druckbelastung an einem Punkt (**Abb. 39 b**, 1-5) unterbrochen und in einem partiellen Zyklus zurückgefahren, liegt die Fließgrenze bei der nachfolgenden Druckbelastung bei einer kleineren Druckspannung als die in erstem Durchlauf, kommt aber am Rückkehrpunkt auf den gleichen größeren Spannungswert wieder auf. So bilden sich in partiellen Zyklen der ferroelastischen Druckverformung zwei Fließlinien: eine für den ersten Durchlauf und eine bei kleineren Spannungen für den zweiten und die weiteren Durchläufe.

Auf der Zug-Seite ($\sigma_f^+ > 0$) ist dieser RPM-Effekt nicht bzw. nur bei der ersten Zug-Belastung zu beobachten. Dies beweist erstens, dass der thermoinduzierte Martensit bereits nach der ersten Zug-Belastung und der dieser nachfolgenden vollständigen Druck-Verformung zu einer M^{m-} -Martensitmakromonodomäne komplett umorientiert ist, sodass die ferroelastische Verformung in weiterem Verlauf nur durch Umorientierung $M^{m-} \leftrightarrow M^{m+}$ stattfindet. Zweitens, dass die Druckverformung in partiellen Zyklen nur mit der $M^{m+} \leftrightarrow M^{m-}$ -Umorientierung der bereits beim ersten Durchlauf umorientierten M^{m+} -Martensitmonodomäne vor dem Rückkehrpunkt beginnt und mit der $M^p \rightarrow M^{m-}$ -Umorientierung des restlichen polydomänen Martensits erst nach dem Rückkehrpunkt fortsetzt.

Der RPM-Effekt sorgt dafür, dass sich selbst die internen Trajektorien der ferroelastischen Verformung in einem partiellen Zyklus nie schneiden. Das widerlegt nochmals die in [73] präsentierten „experimentellen“ Ergebnisse. So schließen sich die partiellen Hystereseschleifen immer an ihren Rückkehrpunkten ab, an denen sie starteten (**Abb. 39 c**, Punkte 1, 2, 4). Wechselt die Spannung in partiellen Verformungszyklen ihr Vorzeichen nicht, d.h. $\sigma_f^+ > 0$ auf der Zug-Seite bzw. $\sigma_f^- < 0$ auf der Druckseite bleiben, bleibt die Verformung elastisch (**Abb. 39 c**, Linie 3) mit dem Elastizitätsmodul G^M des Martensits.

Werden die internen Hystereseschleifen in partiellen Zyklen spiralförmig mit immer kleineren Verformungsamplituden $\Delta\varepsilon_f(i) > \Delta\varepsilon_f(i+1)$ gefahren (**Abb. 40 b, c**), degradiert die ferroelastische Hysterese durch steigenden Ferroelastizitätskoeffizienten $k_f(i+1) > k_f(i)$ ebenfalls zu einer elastischen Linie:

$$\lim_{\Delta\varepsilon_f \rightarrow 0} k_f = \frac{1}{\rho} \cdot G^M. \quad (5.4.1)$$

5.4.2 Gedächtnis für Rückkehrpunkte bei thermoinduzierten Umwandlungen

Der RPM-Effekt wird auch während der thermoinduzierten martensitischen Umwandlungen beobachtet [13, 14]. Partielle Zyklen der thermoinduzierten Umwandlung nach dem Schema: Erwärmen ins Temperaturintervall der Rückumwandlung bis zu einer jedes Mal abnehmenden Temperatur (**Abb. 41 a**):

$$T_i = A_f - i \cdot \Delta T > T_{i+1}, \quad (5.4.2)$$

wobei $i = 1, 2, \dots, N$ die Zyklusnummer ist, und nachfolgende Abkühlung bis zur in jedem Zyklus gleichen Temperatur $T < M_f$, führen zur spezifischen Veränderung der Kinetik der abschließenden kompletten Rückumwandlung.

Die nach der Prozedur (5.4.2) aufgenommene kalorimetrische Messkurve der kompletten Rückumwandlung (**Abb. 41 c**) weist Zersplitterung des vorhin einzelnen endothermen Maximums in eine Reihe von N -Maxima auf. Dieser RPM-Effekt, auch TAME (Thermal Arrest Memory Effekt) [25] oder SMART-Effekt (*Step-wise Martensite to Austenite Reversible Transformation*) [26, 27] genannt, besteht darin, dass die Rückumwandlung an jedem der Rückkehrpunkte abgebremst wird, sodass die kalorimetrische Messkurve bei jeder Rückkehrtemperatur ein Minimum bildet. Die integrierte Umwandlungswärme von diesen mehreren Maxima ist dabei der ursprünglichen, durch ein einzelnes Maximum dargestellten Umwandlungswärme gleich. Das heißt, dass hier dieselbe martensitische Umwandlung, aber mit einer anderen, "schrittweisen" Kinetik stattfindet.

Die thermoinduzierten martensitischen Umwandlungen von FGL finden bei Temperaturänderungen als das Entstehen-Verschwinden von Martensitpolydomänen in kompletten oder partiellen Zyklen in einer strengen Reihenfolge statt:

Die bei der Hinumwandlung zuletzt entstandenen Polydomänen verschwinden bei der Rückumwandlung zuerst und umgekehrt, auch wenn sie durch Koaleszenz in die selbstakkommodierten Martensitkonglomerate eingeschlossen sind. Verschwinden einer Martensitpolydomäne als des Bestandteils einer morphologisch akkommodierten Gruppe ist mit dem Entstehen von mehreren $A'M^P$ -Phasengrenzen und mit einer radikalen Umverteilung der elastischen Spannungen und Energie im Umfeld dieser Gruppe verbunden.

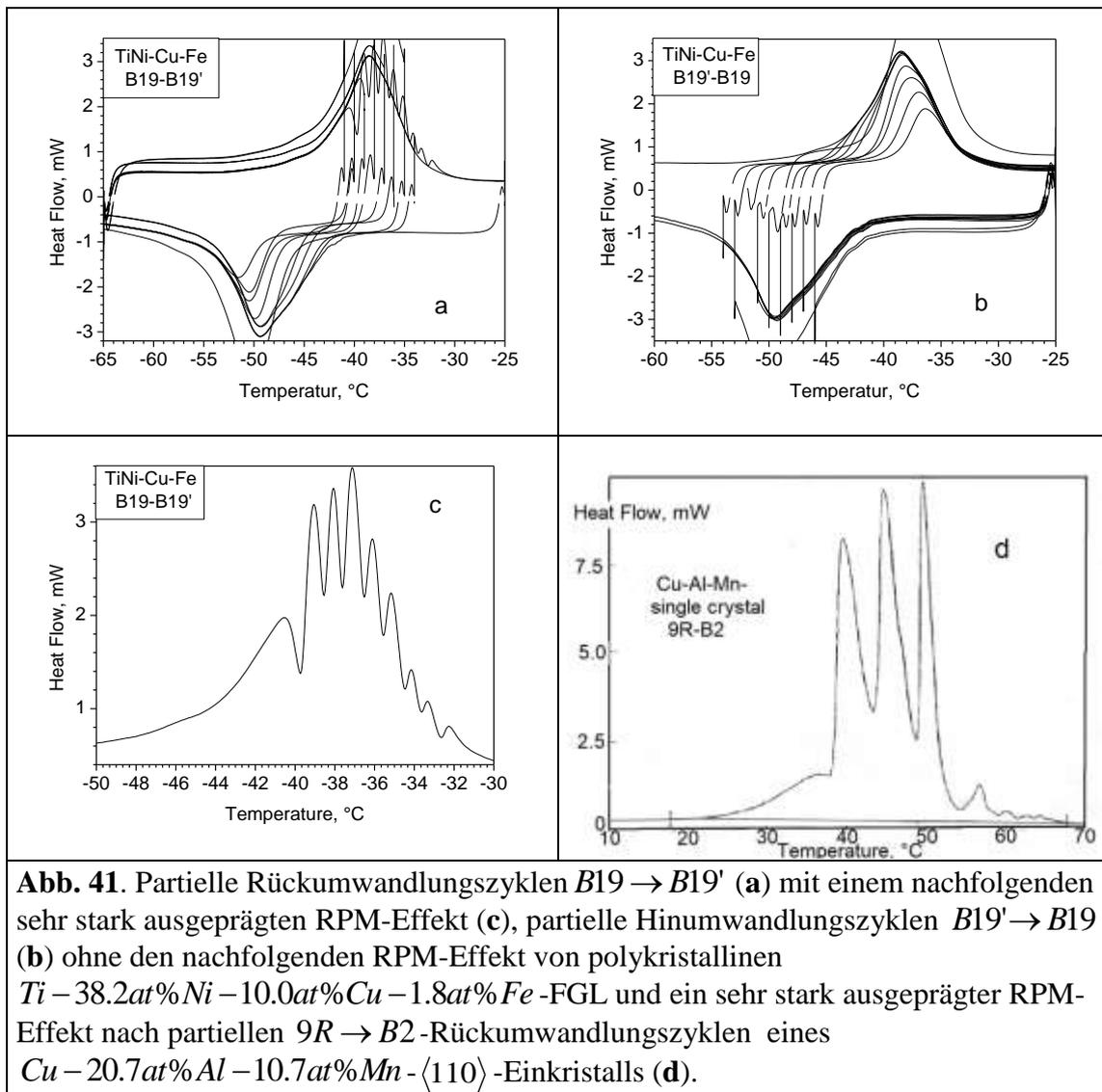


Abb. 41. Partielle Rückumwandlungszyklen $B19 \rightarrow B19'$ (a) mit einem nachfolgenden sehr stark ausgeprägten RPM-Effekt (c), partielle Hinumwandlungszyklen $B19' \rightarrow B19$ (b) ohne den nachfolgenden RPM-Effekt von polykristallinen $Ti - 38.2at\%Ni - 10.0at\%Cu - 1.8at\%Fe$ -FGL und ein sehr stark ausgeprägter RPM-Effekt nach partiellen $9R \rightarrow B2$ -Rückumwandlungszyklen eines $Cu - 20.7at\%Al - 10.7at\%Mn - \langle 110 \rangle$ -Einkristalls (d).

Der RPM-Effekt zeigt, dass die in partiellen Zyklen beim Erwärmen zuletzt verschwundenen und beim Abkühlen an derselben Stelle in einer selbstakkommodierten Gruppe entstehenden Martensitpolydomänen eine höhere Rückumwandlungstemperatur als die in dem ursprünglichen thermoinduzierten Martensit aufweisen. Dies bedeutet dem hier präsentierten Konzept der Martensitstabilisierung durch Monodomänisierung nach, dass diese Martensitpolydomäne, die sich in ein verändertes Spannungsfeld einer selbstakkommodierten Gruppe aus restlichen Martensitpolydomänen einzuordnen hat, eine kleinere Stapelfehlerdichte als die ursprüngliche hatte, also durch das interne Spannungsfeld zum Teil monodomänisiert wird. Das Erhalten der beim Erwärmen bis zu der Rückkehrtemperatur entstandenen morphologischen Martensitstruktur als „Gedächtnisträger“ während des oben beschriebenen Trainingsverfahrens liegt dem RPM-Effekt zugrunde. Verschwindet dieser morphologische Träger während des Trainings, kommt kein RPM-Effekt zustande.

Das ist, z.B. der Fall bei Unterbrechung der Hinumwandlung nach dem ähnlichen Schema: Abkühlen ins Temperaturintervall der Hinumwandlung bis zu einer jedes Mal steigenden $T_i = M_f + i \cdot \Delta T < T_{i+1}$ oder auch abnehmenden $T_i = M_s - i \cdot \Delta T > T_{i+1}$ Temperatur und das nachfolgende Erwärmen bis zu einer jedes Mal derselben Temperatur $T > A_f$ (**Abb. 42 b**), bei der von dem Martensit als Gedächtnisträger keine Spur bleibt, und somit kein RPM- oder SAMFT-Effekt (*Step-wise Austenite to Martensite Forward Transformation*) folgerichtig zustande kommen kann.

Aus denselben Gründen wird RPM-Effekt bei der Rückumwandlung nur als ein einziges Minimum an der kalorimetrischen Messkurve an der Stelle der letzten Rückkehr beobachtet, wenn die partiellen Zyklen nach dem umgekehrten Schema durchgeführt werden: Erwärmen bis zu einer jedes Mal steigenden Temperatur

$T_i = A_s + i \cdot \Delta T < T_{i+1}$ und nachfolgendes Abkühlen bis zu einer Temperatur $T < M_f$.

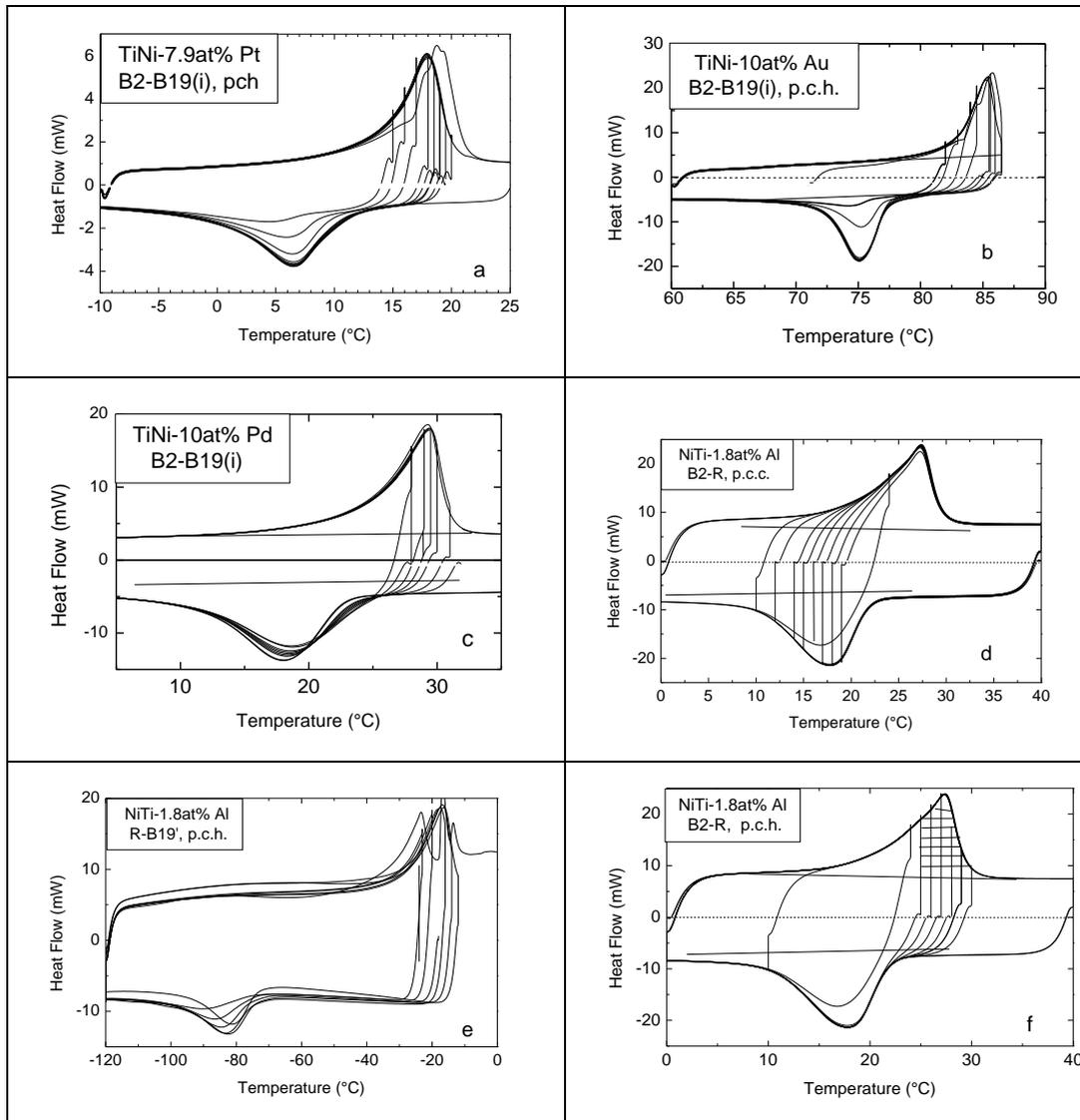


Abb. 42. Partielle Rückumwandlungszyklen $B19 \rightarrow B2$ mit invarianter Ebene einer $Ti - 42.1at\%Ni - 7.9at\%Pt$ -FGL (a) und $B19 \rightarrow B2$ -Rückumwandlung einer $Ti - 40.0at\%Ni - 10at\%Au$ -FGL (b) mit einem schwach ausgeprägten RPM-Effekt, $B19 \rightarrow B2$ mit invarianter Ebene $Ti - 40.0at\%Ni - 10at\%Pd$ (c) sowie $B2 \rightarrow R$ (d) und $R \rightarrow B2$ (f) ganz ohne RPM-Effekt, $B19' \rightarrow R$ (e) mit einem stark ausgeprägten RPM-Effekt von polykristallinen $Ti - 48.2at\%Ni - 1.8at\%Al$ -FGL.

Das Gedächtnis für Rückkehrpunkte (RPM) hat anscheinend weder mit Martensitstabilisierung durch Versetzungen [26, 27] etwas zu tun, wie es die Untersuchungen der Schockeinwirkung zeigen, wo die Rolle von Versetzungen in der

Martensitstabilisierung (**Abb. 38**) deutlich angeordnet wurde, noch mit Korngrenzen [25], wie es die Anwesenheit eines stark ausgeprägten RPM-Effekts in einkristallinen $Cu - Al - Mn$ - (**Abb. 41 d**) bzw. seine absolute Abwesenheit in polykristallinen $NiTi$ -Basis-FGL (**Abb. 42 c, f**) widerlegen.

Der hat aber sehr wohl mit der elastischen Energie von innenmartensitischen sowohl $M^P M^P$ - als auch Zwillingsgrenzen, also mit deren Anzahl, Stapelfehlerdichte, Stapelfehlerenergie, Habitus von Martensitpolydomänen, Orientierungsbeziehungen zwischen Austenit und diversen Orientierungsvarianten von Martensitpolydomänen, spricht mit der Hysteresegröße der entsprechenden martensitischen Umwandlungen zu tun, wie es auch für die ferroelastische Hysterese (**Abb. 39 b, c**) festgestellt wurde [13, 14].

5.5 Verhältnisse zwischen Phasenfraktion und Umwandlungswärme

5.5.1 Hystereseinnere, Gleichgewichts- und Umwandlungstrajektorien

Der RPM-Effekt in thermoinduzierten Umwandlungszyklen wurde bei Untersuchungen des Hystereseinneren durch partielle Hin- und Rückumwandlungszyklen in Kalorimeter entdeckt [11, 14, 15]. Die Hystereseschleifen $z(T)$ werden aus den kalorimetrischen Messkurven $h(T)$ ermittelt (4.3.2). Es wurden zunächst komplette Umwandlungszyklen aufgenommen und die entsprechenden Werte der latenten Umwandlungswärme für die komplette Hin- ($q_c^{A'M^P}$) und Rückumwandlung ($q_c^{M^P A'}$) bestimmt sowie komplette $z_c(T)$ und partiellen Hystereseschleifen $z_i(T)$ (**Abb. 13, 16 und 43 a, b, c**) ermittelt [11, 15].

Die Rückumwandlung wurde in partiellen Zyklen bei den nach Schema (5.4.2) schrittweise abgesenkten Temperaturen T_i abgebrochen und die komplette Hinumwandlung der Austenitphasenfraktion $[1 - z(T_i)]$, die sich bei der partiellen

Rückumwandlung bildete, in den Martensit wurde durchs Abkühlen bis zur Temperatur $T < M_f$ durchgeführt. Ebenso wurde die Hinumwandlung bei verschiedenen Temperaturen T_i nach einem ähnlichen Schema $T_i = M_f + i \cdot \Delta T$ abgebrochen und die komplette Rückumwandlung der Martensitphasenfraction $z_i = z(T_i)$, die sich bei der partiellen Hinumwandlung bildete, wurde durchs Erwärmen bis zu einer immer der gleichen Temperatur $T > A_f$ in den Austenit durchgeführt.

Die aus diesen internen Umwandlungstrajektorien durch das Extrapolationsverfahren ermittelten Rück- und Hinumwandlungsstarttemperaturen stellen bei allen Umwandlungen aller untersuchten FGL zwei Linien $M_s(z)$ und $A_s(z)$ dar (*Abb. 43 a, b, c*).

Der Verlauf der $M_s(z)$ - und $A_s(z)$ -Linien widerspiegelt Umverteilung der elastischen Energie zwischen den Phasen und die entsprechende Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur $T_0(z)$ während der Hin- und Rückumwandlungen, wie es in der theoretischen Abhandlung in §3.2.2 diskutiert wurde. Die beiden Linien bilden auch eine interne Schleife, welche als latente Hysterese interpretiert werden kann. Die Gestaltung und der Verlauf dieser Linien sind so unterschiedlich, dass es kaum möglich ist gemeinsame Gesetzmäßigkeiten festzustellen.

Die Trajektorien $M_s(z)$ bei den Umwandlungen mit einer schmalen und symmetrischen Hystereseschleife sind gerade, parallel und nah zu der Trajektorien

$A_s(z)$ und in manchen Fällen senkrecht $\frac{dM_s(z)}{dz} = 0$ zu der Temperaturachse

(*Abb. 43 b*) stehende Linien. Der Fall $\frac{dM_s(z)}{dz} = 0$ wird fast bei allen Hinum-

wandlungen im Bereich $0 < z < 0.4$ beobachtet, der mit dem in (4.2.20) analy-

sierten Instabilitätsbereich $\frac{d^2 F^{A'+M^P}}{dz^2} < 0$ der Zweiphasenmischung (Abb. 5 a)

übereinstimmt.

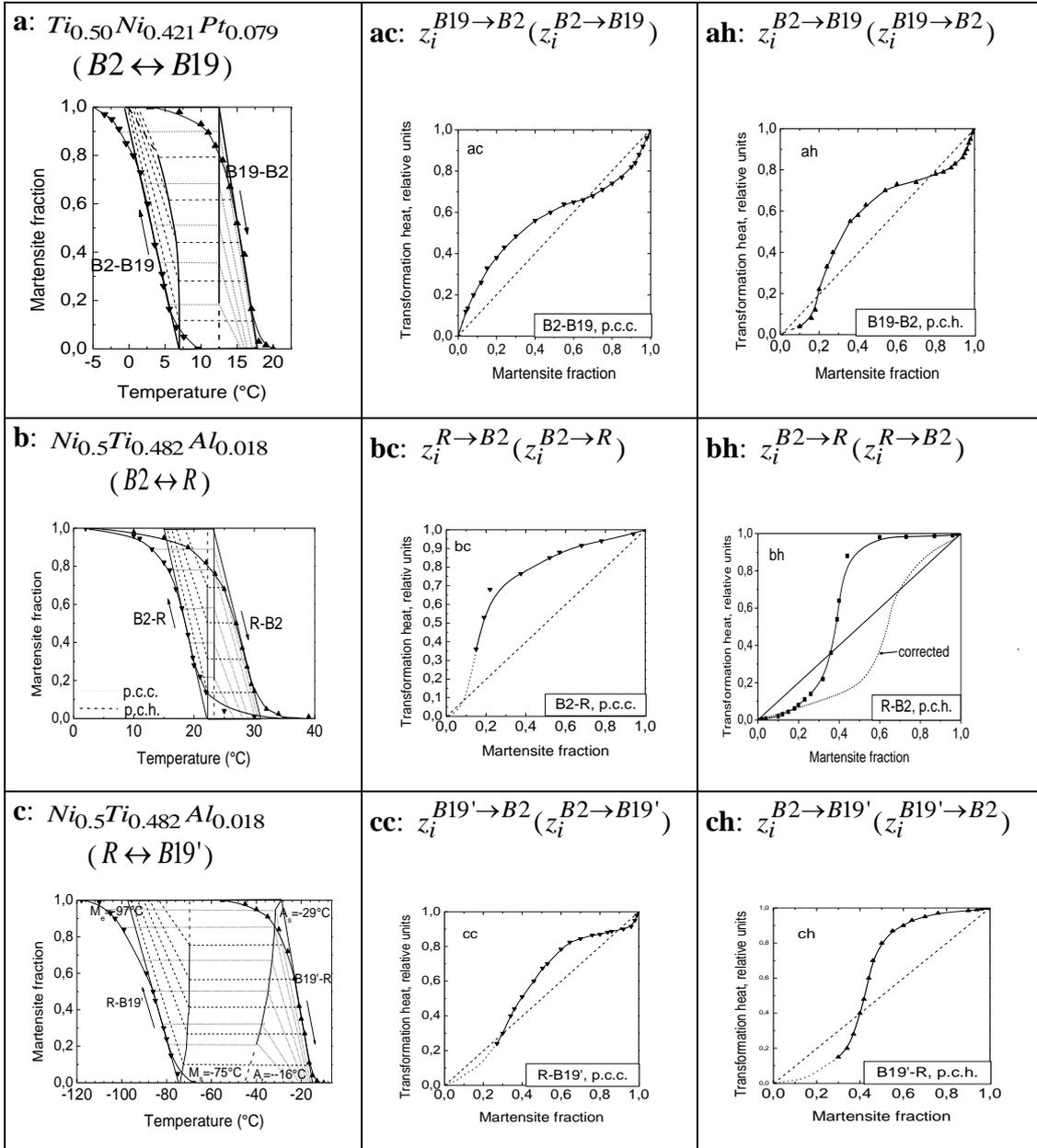


Abb. 43. Komplette und partielle Hystereseschleifen verschiedener Umwandlungen in polykristallinen $NiTi$ -Basis FGL (**a, b, c**) sowie Verhältnisse $z_i^{A'M^P} / z_i^{M^P A'}$ (**ac, bc, cc**) und $z_i^{M^P A'} / z_i^{A'M^P}$ (**ah, bh, ch**).

In diesem Bereich dominiert die Bildung von immer neuen $A'M^P$ -Phasengrenzen über deren Annihilation und Entstehung von innenmartensitischen $M^P M^P$ -Polydomänengrenzen. Danach, bei $z > 0.5$, bei manchen Umwandlungen aber auch in ganzem Bereich $0 < z < 1$ bzw. in dem theoretisch berechnetem Bereich $0.16 < z < 0.74$, kann die Steigung entweder negativ $\frac{dM_s(z)}{dz} < 0$ (**Abb. 15 b. 43 a**) oder auch, vor allem bei den Umwandlungen mit einer großen Hysterese positiv $\frac{dM_s(z)}{dz} > 0$ (**Abb. 15 a, Abb. 43 c**) werden.

Eine negative Steigung $\frac{dM_s(z)}{dz} < 0$ bzw. eine Senkung der Gleichgewichtstemperatur $\frac{dT_0'(z)}{dz} < 0$ während der Hinumwandlung ist, wie oben bereits analysiert, auf die Erhöhung der freien Energie der Martensitphase durch Bildung von innenmartensitischen Mikromonodomänengrenzen (*Stapelfehler, die strukturelle Akkommodation*) und $M^P M^P$ -Polydomänengrenzen (*die morphologische Akkommodation*) zurückzuführen. Eine Erhöhung der Gleichgewichtstemperatur $\frac{dT_0'(z)}{dz} > 0$ hängt mit Verringern der Stapelfehlerdichte in den Martensitpolydomänen (*partielle Monodomänisierung*) zusammen, welche im Feld der restlichen elastischen Schubspannungen von den akkommodierten Martensitpolydomänen und deren Konglomeraten entstehen.

Die Anwesenheit solcher Spannungen ist für die experimentell festgestellten (**Abb. 17**) und oben präsentierten Dilatationseffekte (4.4.22) in FGL zuständig. Die komplexeren, gebogenen Linien T_0' weisen auf eine parallele Wirkung der beiden oben betrachteten Mechanismen: Energieerhöhung der Martensitphase

durch innenmartensitische Grenzen und partielle Monodomänisierung von einigen Martensitpolydomänen durch interne Schubspannungen.

Die experimentell ermittelten Verhältnisse zwischen der latenten Umwandlungswärme und der Phasenfraktion $z_i^{A'M^P}(T_i) = q^{A'M^P}(T_i) / q_c^{A'M^P}$ des Martensits ($M_f < T_i < M_s$), bei der die Hinumwandlung während der Abkühlung in i . partiellen Zyklus unterbrochen wurde und der Phasenfraktion des Martensits $z_i^{M^PA'}$, die während der nachfolgenden Erwärmung zurückumwandelt, zeigen (**Abb. 43 ac, bc, cc**) wesentliche Abweichungen von der im Thermoelastizitätsmodell postulierten Proportionalität $z_i^{A'M^P} / z_i^{M^PA'} = 1$ der latenten Umwandlungswärme und der Phasenfraktion des umgewandelten Martensits (4.3.2). Das Gleiche findet bei umgekehrten Bedingungen statt, wenn die Rückumwandlung beim Erwärmen in i . partiellen Zyklus unterbrochen wurde und der dabei entstandene Austenit beim Abkühlen wieder vollständig in den Martensit umwandelte (**Abb. 43 ah, bh, ch**).

Die latente Umwandlungswärme bei der exothermen Hinumwandlung ist wegen der Entropieproduktion (*der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik*) immer kleiner als die bei der endothermen Rückumwandlung. Da die Phasenfraktionen durch das Verhältnis zur eigenen latenten Umwandlungswärme berechnet werden, ist diese Differenz in graphischen Darstellungen ausgeschlossen. Deswegen sollten die Funktionen $z_i^{M^PA'}(z_i^{A'M^P})$ (**Abb. 43 ac, bc, cc**) und $z_i^{A'M^P}(z_i^{M^PA'})$ (**Abb. 43 ah, bh, ch**) bei der Voraussetzung der oben genannten Proportionalität jeweils eine Diagonale darstellen.

Es handelt sich allerdings bei Kalorimetrie nur um die latente Umwandlungswärme, während die elastische Energien (3.2.19), (3.2.27) nicht erfasst werden.

Wird die Kurve, z.B. in Abbildung 43 ch mit der in Abbildung 5a addiert, wobei die Letztere davor mit passenden absoluten Werten K_{el} multipliziert werden soll, kann die resultierende Linie der Diagonale schon nahekommen.

Doch das absolut unzulässige, die Verletzung des zweiten Satzes der Thermodynamik gleichkommende Verhalten (**Abb. 42 f und Abb. 43 bh**) [15] bedarf offensichtlich einer ganz anderen Korrektur. Das Verhalten widerspricht völlig dem Hauptanliegen des Thermoelastizitätsmodells, nämlich, dass die martensitische Umwandlung von FGL streng der Temperaturveränderung folgt (*atherme Kinetik*), wie es von Kurdjumov [4] beobachtet wurde.

Es ist zu sehen (**Abb. 42 f**), dass die schrittweise Senkung der Kehrttemperatur T_i in partiellen Rückumwandlungszyklen (*p.c.h.*), also schrittweise Verkleinerung der endothermen latenten Wärme $q_i^{M^P A'} = z_i^{M^P A'} \cdot q_c^{M^P A'} > q_{i+1}^{M^P A'}$ zu keiner Veränderung der kalorimetrischen Messkurve und somit zu keiner Verkleinerung der exothermen latenten Wärme $q_i^{A' M^P} = z_i^{A' M^P} \cdot q_c^{A' M^P} = q_{i+1}^{A' M^P}$ bei den nachfolgenden Hinumwandlungen führt (**Abb. 43 bh**). Das Verhalten wurde auch in Arbeiten [25, 102] beobachtet, als solches akzeptiert und als Abwesenheit der inneren Schubspannungen interpretiert, da keine Verschiebung der $M_s(z)$ -Temperatur in partiellen Zyklen (**Abb. 42 f**) stattfindet.

Erst bei einer Temperatur $T_i = A_i$, die der Phasenfraktion des Austenits $(1 - z) \approx 0.6$ (ca. 40% rückumgewandelten Martensits) entspricht, tritt die erste Verkleinerung der exothermen latenten Hinumwandlungswärme auf. Dies bedeutet zweierlei:

Erstens, die bei exothermen Hinumwandlungen frei gegebene latente Wärme übersteigt alsbald die bei den partiellen endothermen Rückumwandlungen aufgenommene Wärme, d.h. der für „*Perpetuum mobile*“ eigene und vom 2. Hauptsatz der Thermodynamik verbotene Energiegewinnung in einem allerdings nicht ganz abgeschlossenen System findet statt.

Oder zweitens, die komplette Rückumwandlung ($z_i = 0$) ist bereits bei der Kehrrtemperatur $T_i = A_i \equiv A_f$ vollzogen und der in kompletten Umwandlungszyklen im Kalorimeter aufgenommene Bereich $A_i \div A_f$ nur die nach dem Ausschalten der Wärmequelle verbleibende Nachwirkung („*Wärmeschweif*“) darstellt, die vom Messgerät registriert wird (**Abb. 42 f**, karierte Fläche).

5.5.2 Umwandlungsgeschwindigkeit und latente Umwandlungswärme

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik wird auf die Kosten des Hauptanliegens des Thermoelastizitätsmodells, dem nach die Änderung der Phasenfraktion des Martensits direkt durch die Temperaturveränderung gesteuert wird, gerettet, wenn die Linie $z_i^{A'M^P}$ ($z_i^{M^P A'}$) mit dieser Annahme $z_i^{M^P A'} = 0$ statt $z_i^{M^P A'} = 0.4$ umgerechnet wird. Die neue korrigierte Linie liegt dann näher zur Diagonale (**Abb. 43 bh**, gestrichelte Linie). Alle Umwandlungen mit kleiner Hysterese (*schmaler Hystereseschleife*) wie die $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlung mit invarianter Ebene in $Ti_{0.5}Ni_{0.4}Pd_{0.1}$ weisen derartige „verbrecherische“ Anomalie auf.

Es ist bei TEM-Untersuchungen von polykristallinen $Ti_{0.5}Ni_{0.4}Pd_{0.1}$ -FGL zu beobachten gelungen, wie eine bei der Raumtemperatur vorhandene Martensitpolydomäne implodierte bzw. in ca. 1s zusammenklappte, sobald der Elektronenstrahl auf diese gerichtet wurde, und einen „Abdruck“ ihrer Zwillingsstruktur (**Abb. 44 a**) dabei hinterlassen hat. Der Abdruck stellt die vom Austenit geerbten

Stapelfehler dar, denn das Elektronenbeugungsmuster weist keine Spur von Martensitreflexen nach und besteht deutlich nur aus den Reflexen der $B2$ -Hochtemperaturphase (**Abb. 44 b**).

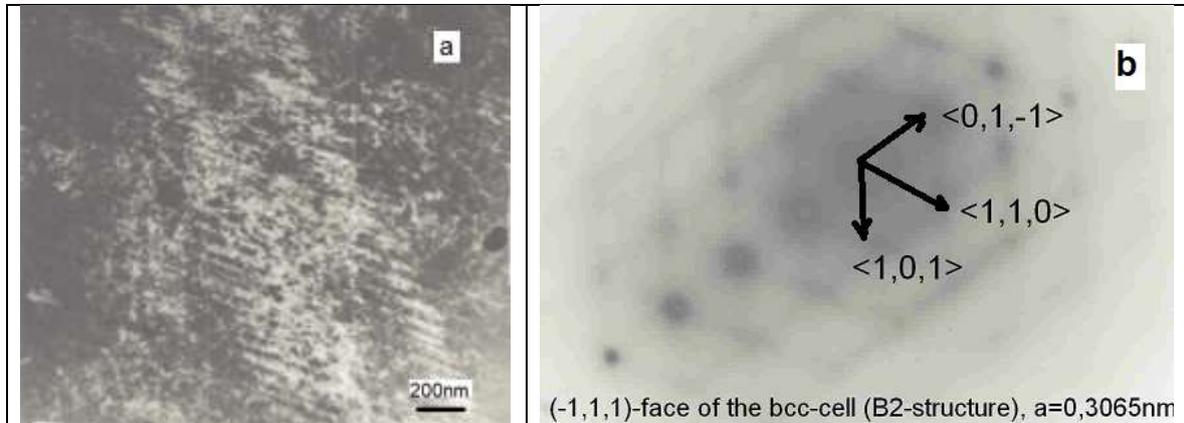


Abb. 44. TEM-Aufnahme der Spuren von Zwillingsgrenzen (*Stapelfehlern*) einer Martensitpolydomäne nach deren Verschwinden direkt im Elektronenmikroskop durch die Energieeinwirkung des Elektronenstrahls (a) und Elektronenbeugungsmuster des $B2$ -Austenits (*Folienfläche* $(\bar{1}11)_{B2}$) von derselben Stelle (b) $Ti_{0.5}Ni_{0.4}Pd_{0.1}$ -Polykristall, $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlung mit invarianter Ebene, Temperaturintervall der Rückumwandlung $A_s \div A_f = (24 \div 30)^\circ C$, Hysteresebreite $8^\circ C$.

Diese Ergebnisse unterstützen die obige These darüber, dass sich die martensitische Rückumwandlung als Rückstellung der martensitischen Gitterverformung nicht nur von der Temperaturveränderung und ihrer eigenen Wärmefront, sondern auch von der Rückbildung ihrer Zwillingsstruktur in FGL mit einer geringen Hysterese abkoppeln und mit einer viel größeren Geschwindigkeit als die von Kurdjumow an einzelnen Martensitkristallen lichtmikroskopisch beobachtete verlaufen kann.

Im Kalorimeter dauert das Erwärmen von $20^\circ C$ auf die Temperatur $T = A_f = 30^\circ C$ bei der konstanten Scangeschwindigkeit von $\dot{T} = 4K / \text{min}$ (ca. $\dot{T} = 0.07K / s$) ganze $150s$. Die scheinbare im Elektronenmikroskop beobachtete Erwärmungsgeschwindigkeit beträgt bei der Zeit des Martensitverschwindens von $1s$ etwa $10K / s$ bzw. $600K / \text{min}$. Erhöhung der Scange-

schwindigkeit führt allerdings zu Erweiterung der aus kalorimetrischen Daten ermittelten Hystereseschleifen (**Abb. 45 a**) bzw. des Temperaturbereichs eines kompletten Umwandlungszyklus $M_f \div A_f$ (**Abb. 45 b**) [51]. Das führt seinerseits zu Begrenzung der Arbeitsfrequenz von FGL-Aktoren (**Abb. 45 c**) auf einige hundertsten Hz . Diese Frequenz liegt unter dem Wert von $1Hz$ und damit um vielfache niedriger, als in anderen teoretischen Modellen [103] behauptet wird.

Die Aktionsfrequenz f_a eines FGL-Aktors wird durch die für einen kompletten Umwandlungszyklus benötigte Gesamtzeit t_a [63, 64] berechnet

$$f_a = t_a^{-1} [Hz]:$$

$$f_a = \left\{ 2 \cdot \frac{[A_f(0) - M_f(0)] + (k_{A_f} - k_{M_f}) \cdot \dot{T}}{\dot{T}} \right\}^{-1}. \quad (5.5.1)$$

Koeffizienten der Hystereseerweiterung, $M_f(0)$ und $A_f(0)$ die zu $\dot{T}(0)$ extrapolierten Werte (**Abb. 45 b**) sind.

Die Wärmebilanz in einem kompletten Umwandlungszyklus eines FGL-Aktors wird durch zwei Terme beschrieben: der eine Term für seine Konvektionsabkühlung in der Luft durch eine Wärmeabstrahlfläche A_a , den Konvektionskoeffizienten λ von der Temperatur $T = A_f(\dot{T})$ bis zu der Temperatur $T = M_f(\dot{T})$:

$$\frac{\lambda \cdot A_a \cdot (M_f(\dot{T}) - A_f(\dot{T}))}{m_a} = c_p \cdot (T - A_f(\dot{T})) + \Delta q^{A'M^P} \cdot z(T) \quad (5.5.3)$$

und der zweite Term für sein adiabatisches Erhitzen mittels elektrischen Stroms mit Stärke I von Temperatur $T = M_f(\dot{T})$ bis zu Temperatur $T = A_f(\dot{T})$:

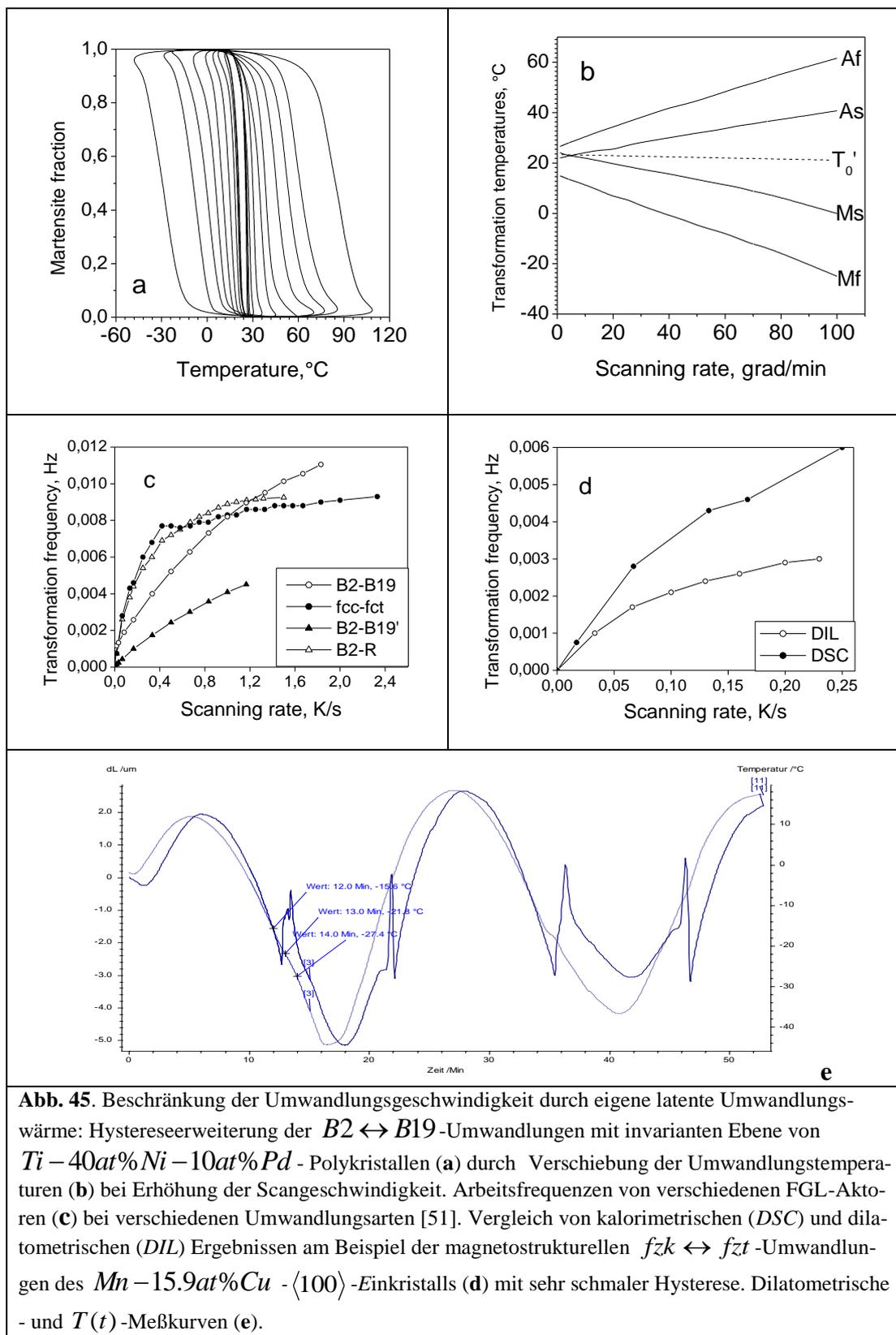


Abb. 45. Beschränkung der Umwandlungsgeschwindigkeit durch eigene latente Umwandlungs-
wärme: Hystereserweiterung der $B2 \leftrightarrow B19$ -Umwandlungen mit invarianten Ebene von
 $Ti - 40at\%Ni - 10at\%Pd$ - Polykristallen (a) durch Verschiebung der Umwandlungstempera-
turen (b) bei Erhöhung der Scangeschwindigkeit. Arbeitsfrequenzen von verschiedenen FGL-Akto-
ren (c) bei verschiedenen Umwandlungsarten [51]. Vergleich von kalorimetrischen (DSC) und dila-
tometrischen (DIL) Ergebnissen am Beispiel der magnetostrukturellen $fzk \leftrightarrow fzt$ -Umwand-
lungen des $Mn - 15.9at\%Cu - \langle 100 \rangle$ -Einkristalls (d) mit sehr schmaler Hysteresis. Dilatometrische
- und $T(t)$ -Meßkurven (e).

$$\frac{I^2 \cdot R_a \cdot t}{m_a} = c_p (A_f(\dot{T}) - M_f(\dot{T})) + \Delta q^{M^p A'} \cdot z(T) \quad (5.5.4)$$

wobei c_p die spezifische Wärmekapazität, m_a Masse und R_a elektrischer Widerstand des FGL-Aktors sind.

Die zweiten Terme in den beiden Gleichungen sind die spezifischen latenten Umwandlungswärmen $\Delta q^{A'M^p A'} = T_0' \cdot \Delta s^{A'M^p}$ (z) der exothermen Hinumwandlung und $\Delta q^{M^p A'} = T_0' \cdot \Delta s^{M^p A'}$ (z) der endothermen Rückumwandlung, wobei T_0' die lokale Gleichgewichtstemperatur der $A' \leftrightarrow M^p$ -Umwandlungen, $\Delta s^{A'M^p}$ und $\Delta s^{M^p A'}$ die spezifischen (*pro Masseneinheit*) Umwandlungsentropien, z die Phasenfraktion des Martensits sind. Die latenten Umwandlungswärmen sind von der gleichen Größenordnung wie die Joulesche Wärme in den ersten Termen dieser Gleichungen.

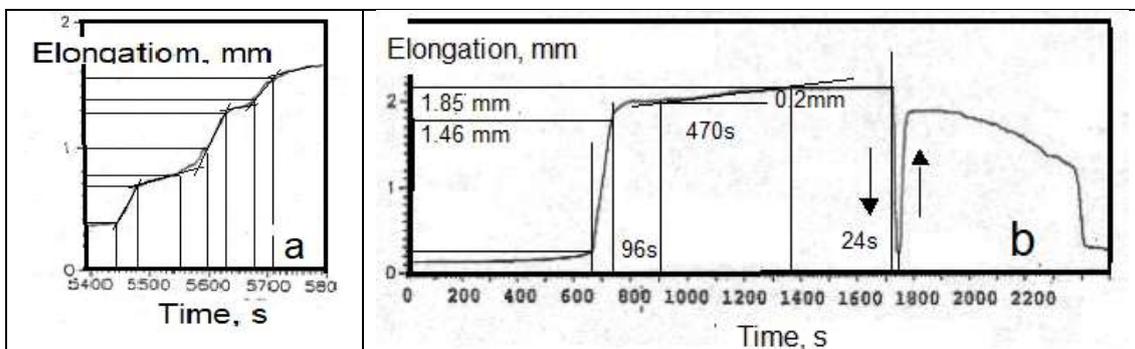


Abb. 46. $\Delta L-t$ -Diagramme: **a** - für stationäre (**Abb. 28 b**) sowie **b** - für stationäre und dynamische Hin- und Rückumwandlungen (**Abb. 29 b**).

Dies bedeutet, dass sowohl das Abkühlen als auch das Aufheizen den doppelten Energieaufwand benötigen und wesentlich länger dauern, als das Abkühlen und das Aufheizen eines Metallkörpers mit den gleichen Parametern ohne Phasenumwandlung. Die latente Umwandlungswärme ist auch für die Erweiterung der Temperaturintervalle $M_f(\dot{T}) - A_f(\dot{T})$ und $(A_f(\dot{T}) - M_f(\dot{T}))$ in den ersten

Termen der Gleichungen (4.5.3) und (4.5.4) verantwortlich, was einen weiteren Energieaufwand und eine weitere Verlangsamung des Wärmetransfers in einem kompletten Zyklus der martensitischen Umwandlung verursacht. Die physikalische Begrenzung der Erhöhung der Arbeitsfrequenz eines FGL-Aktors (4.5.3) trotz Erhöhung der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten (**Abb. 45 c**) ist auf die beiden Faktoren zurückzuführen.

Welche realen Geschwindigkeiten die martensitischen Umwandlungen aufweisen, kann das Beispiel mit der Umwandlung durch Bewegung einer Phasengrenze zeigen. Die Geschwindigkeiten werden aus den $\Delta L - t$ -Diagrammen (**Abb. 46 a, b**) ermittelt (4.1.3), die der isostress-isothermen Verformungsdiagrammen (**Abb. 28 b, Abb. 29 b**) entsprechen:

$$v_M \equiv \dot{B}_M = \frac{d(\Delta L)}{\varepsilon_M dt} \approx (1 \div 2) \cdot 10^{-4} m \cdot s^{-1} \quad (5.5.5)$$

wobei $\varepsilon_M \approx 0.07$ die Verformung innerhalb des Martensitbandes (**Abb. 27 d**) ist. Diese Geschwindigkeiten variieren sich (**Abb. 46 b**) von $v_c \approx 6 \cdot 10^{-6} m/s$ beim Kriechen ($0.2mm$) im indifferenten Gleichgewicht, $v_s \approx 2 \cdot 10^{-4} m/s$ bei stationären Bedingungen ($1.46mm$) und $v_{ad} \approx 1.1 \cdot 10^{-3} m/s$ bei dynamischen (*adiabatischen*) Bedingungen ($1.85mm$).

Sogar bei der relativ großen Geschwindigkeit $v_{ad} \approx 1.1 \cdot 10^{-3} m/s$, bei der ein kompletter Umwandlungs-Verformungs-Zyklus in der Zeit $t_c \approx 50s$ stattfindet (**Abb. 29 c, Abb. 46 b**), erreicht die Höhe der Arbeitsfrequenz nicht mehr als $f_a \approx 0.02Hz$, welche die oben (**Abb. 45 c**) ermittelten Grenzwerte von $(0.010 \div 0.012)Hz$ nur bestätigt. Man kann es sehen (**Abb. 46 a**), wie die Martensitgrenze bei ihrer stationären Bewegung nach den „schnellen“ Abschnitten

($v_s \approx 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$) offensichtlich durch lokale Defekte oder eben durch eigene Wärme im Bereich $0.7 \text{ mm} < \Delta L < 1 \text{ mm}$ (**Abb. 28 b**) immer wieder abgebremst wird.

Die Frage, ob die oben betrachtete Diskrepanz zwischen der Umwandlungsnishtemperatur bei den Wärmemessungen und dem realen (*kristallographischen*) Umwandlungsende bei Kalorimetrie als eine methodisch bedingte Verwerfung auftritt, wurde durch die Dilatationsmessungen [49] geprüft (**Abb. 45 d**). Es ist festgestellt worden, dass die dilatometrisch bestimmte Arbeitsfrequenz bei Messungen von realen kristallographisch bedingten Längenänderungen noch niedriger als die bei Wärmemessungen ist.

Es bleibt jedoch weiterhin der Zweifel wegen möglicher methodischer Artefakte. Aus den Dilatationsmesskurven (**Abb. 45 e**) ist es ersichtlich, dass die Längenänderung (*die Reaktion*) immer zeitverzögert gegenüber der Vorzeichenänderung der Abtastrate (*vom Abkühlen zum Erhitzen*) erfolgt, wobei die Zeitverzögerung in der Minutenbereich liegt.

In der $T(t)$ -Funktion ist T die an der Oberfläche der dilatometrischen Probe, die im Vergleich zur kalorimetrischen viel massiver ist, gemessene Temperatur, während $\Delta L(t)$ die Volumenreaktion der gesamten massiven Probe auf die Temperaturänderung innerhalb dieses Volumens darstellt. Diese Zeitverzögerung wird durch die zusätzliche Zeit verursacht, die benötigt wird, um das Temperaturgleichgewicht zwischen der Probenoberfläche und dem Zentrum der massiven Probe ($2.0 \times 2.5 \times 10 \text{ mm}^3$) mittels der Wärmeleitung zu erreichen.

Eine solche Zeitverzögerung kann im Kalorimeter leider nicht methodisch für viel kleinere Proben (*Scheiben mit $\varnothing 4,0 \text{ mm}$ und der Dicke von $1,0 \text{ mm}$*) mit direktem Kontakt zum Wärmeübertragungsboden der Messkammer untersucht werden. Das gleiche Problem besteht jedenfalls auch für FGL-Aktoren unter realen

Arbeitsbedingungen, die man durch Aktorminiaturisierung zu lösen versucht.

Diese Ergebnisse, zusammen mit denen für die isostress-isotherme martensitische Umwandlung mit einer Phasengrenze, widerlegen den thermoelastischen Charakter der martensitischen Umwandlungen von FGL, zumindest deren mit kleiner Hysterese wie die für $B2 \leftrightarrow 9R$ in $Cu-Al-Zn$ -Einkristallen, $B2 \leftrightarrow B19$ mit invarianter Ebene in $NiTiX$ -Mehrkristallen und in Einkristallen oder $fzk \leftrightarrow fct$ in $MnCu$ -Einkristallen.

Intensive auf die Lösung des Trägheitsproblems von FGL gerichtete Untersuchungen wie [104-108] fokussieren sich hauptsächlich auf die Erhöhung der Arbeitsfrequenz von FGL-Aktuatoren mittels deren Miniaturisierung [105], Verwendung von alternativen, mehr effektiven Kühlmethoden, z.B. mithilfe von thermoelektrischen Peltier-Elementen [106] und der Entwicklung von neuen FGL, bei denen die Umwandlung nicht durch die Temperatur- oder Spannungsänderungen, sondern durch Änderungen des elektrischen oder Magnetfeldes gesteuert werden kann [107]. Auf diese Weise werden die Frequenzen von bis zu $10Hz$ [104] berichtet.

Arbeitsfrequenzen von bis zu $100Hz$ sind theoretisch durch die Miniaturisierung von FGL-Aktuatoren (*FGL-Folien mit Stärke von bis zu $(1 \div 2)\mu m$*) und herkömmlichen Kühlverfahren mit der Annahme vorhergesagt worden [108], dass die Hysteresebreite bei Erhöhung der Scangeschwindigkeit konstant bleibt. Die Umwandlungskinetik oder eine mögliche physikalische Begrenzung der Umwandlungsgeschwindigkeit wird in all diesen Untersuchungen und Modellen kaum in Betracht gezogen.

Gesetzt den Fall, dass sich die kristallographische Rückumwandlung von der eigenen Wärme front wie oben diskutiert (**Abb. 44**) bei $0.6\Delta q^{M^P A'}$ absetzt, so dass die Arbeitsfrequenz durch solche Verkürzung bis auf $100Hz$ erhöht wird,

staut sich im FGL-Aktor die Wärme von $Q = m_a \cdot 0.4 \Delta q^{M^P A'} \cdot 100 \text{ Hz}$. Die Wärme führt zu einer Temperaturanstieg von $\Delta T = \frac{Q}{m_a \cdot c_p} \approx 4000 \frac{\text{°C}}{\text{s}}$ bei

Werten $\Delta q^{M^P A'} = 10^4 \text{ J/kg}$ (*Abb. 15*), $c_p^{Cu} = 10^2 \text{ J/kg} \cdot \text{grad}$, also eine Temperaturanstieg bereits nach einer Arbeitsdauer von 1s weit über die Schmelztemperatur jeden FGL-Aktors.

Die oben präsentierten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass es so eine interne Begrenzung der Umwandlungsgeschwindigkeit existiert. Eine Erhöhung der externen Scangeschwindigkeit führt nicht zu einer proportionalen Erhöhung der internen Umwandlungsgeschwindigkeit, sondern zu einer der Scangeschwindigkeit proportionalen Ausdehnung des Temperaturintervalls der Hin- und Rückumwandlungen. Der gesamte Vorgang wird durch den langsameren Prozessteilnehmer begrenzt, nämlich durch das Wachstum-Schrumpfen der Martensitpolydomänen, dessen Trägheit durch eigene Umwandlungswärme verursacht wird.

6 Abschluss

Das hier vorgelegte quantelnde Konzept der dual-energetischen Martensitform (*CODEM*) basiert auf der in zahlreichen und vielfältigen Experimenten nachgewiesenen Tatsache, dass die martensitischen Umwandlungen und die damit verbundenen Phänomene in FGL auf zwei energetisch unterschiedliche Martensitformen zurückzuführen sind.

Die erste Form ist eine Martensitmakromonodomäne M^m , die sich als Ergebnis der homogenen martensitischen Gitterscherverformung γ_M des Austenitgitters als des Ganzen darstellen lässt. Die zweite Form ist eine komplett akkommodierte ($\varepsilon_M = \gamma_M(1 - k_a^I) = 0$) Martensitpolydomäne M^p , die durch sekundäre invariante Verschiebungen innerhalb einer Makromonodomäne (*struktureller Akkommodationsmechanismus*) entsteht und aus gleichschenkligen je einen Stapelfehler beinhaltenden Zwillingen besteht. Die freie Energie einer solchen Martensitpolydomäne ist um die Summe aller ihren Stapelfehlerenergien höher als die der Martensitmakromonodomäne von der gleichen Größe/Masse.

Ein Zwillingsteil der Substruktur einer Martensitpolydomäne als ein Bereich mit der maximalen martensitischen Scherverformung γ_M , in dem der Schervektor \vec{e}_M seine Richtung nicht ändert, wird als eine Martensitmikromonodomäne M_m^m definiert und als ein Elementarteil der Martensitphase mit einem Stapelfehler betrachtet. Der Energiebereich zwischen der Energie einer Martensitmakromonodomäne und der einer Martensitpolydomäne kann durch die Definition der Martensitmikromonodomäne mit einem Energiequant $u_{i,i+1}$ in ein Energiespekt-

rum $\sum_{i=0}^{N^M_m} u_{i,i+1}$ gequantelt werden, wobei $i = 0$ für die Martensitmakromonodomäne gilt und $i = 1, \dots, N^m_m$ für alle vorhandenen Martensitpolydomänen mit unterschiedlicher Anzahl von Mikromonodomänen $N^{M^m_m}$ bzw. mit unterschiedlichen Monodomänisierungsgraden.

Eine Martensitpolydomäne hat niedrigere Makrosymmetrie bei der gleichen Mikrosymmetrie der Elementarzelle, kleinere Entropie und um einen Beitrag von Stapelfehlerenergie $U_{sf}^{M^P}(z, T)$ höhere freie Energie als eine Martensitmonodomäne.

Die globale Gleichgewichtstemperatur T_0 wird durch die Gleichheit der freien Energien des stabilen Austenit A und einer Martensitmakromonodomäne M^m bestimmt und liegt wesentlich höher als die lokale Gleichgewichtstemperatur T_0' , die durch die Gleichheit der freien Energien des metastabilen Austenit A' und einer Martensitpolydomäne M^P bestimmt wird. Die globale Gleichgewichtstemperatur T_0 stellt eine grundlegende Materialgröße dar, während die lokale Gleichgewichtstemperatur T_0' sehr variabel ist und durch mehrere vor allem metallkundliche Faktoren beeinflusst wird.

Die martensitische $A \rightarrow M^m$ -Umwandlung in Umgebung der globalen Gleichgewichtstemperatur T_0 wird durch die große elastische Energiebarriere U_B zwar verhindert, doch der weiter bestehende und eine höhere freie Energie aufweisende Austenit A' wird im Temperaturbereich $T_0 \div T_0'$ metastabil. Dieser Zustand wird durch bekannte prämartensitische Phänomene wie das Erweichen des Elastizitätsmoduls, Bildung von fluktuativen Zwischenschubstrukturen, die

Pseudoelastizität entlang der durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung definierten Gleichgewichtslinie $\sigma_0(T)$ ausgezeichnet.

Die Differenz $\Delta T = T_0 - T_0'$ zwischen den beiden Gleichgewichtstemperaturen wird durch die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ als eine stoffeigene Größe und die durchschnittliche von inneren Spannungen stark abhängige Stapelfehlerdichte $\bar{\nu}_{sf}'$ der Martensitpolydomänen bestimmt. Diese Martensitpolydomänen entstehen unter der lokalen Gleichgewichtstemperatur $M_s' < T_0'$ durch die Keimbildung, wenn die Energiebarriere durch den Entropiebeitrag $U_B = \Delta T \cdot \Delta S^{M^m M^p}$ abgebaut ist. Die inneren Spannungen hängen auch von der Rationalität der millerschen Indizes (hkl) der Habitusebenen von Martensitpolydomänen und der schmidtschen Orientierungsfaktor $\mu = \cos \phi \cdot \cos \varphi$ des martensitischen Schubsystems $(hkl)[uvw]$ relativ der Außenspannungsachse bzw. der Einkristalllängsachse $[hkl]_A$ ab.

Die Hauptquellen der elastischen Spannungen und somit der überschüssigen elastischen Energie im Zweiphasenzustand sind die $A'M^p$ -Phasengrenzen zwischen der metastabilen Austenit und den Martensitpolydomänen. Die elastischen Grenzspannungen sind auf die Inkompatibilität der Kristallgitter der beiden Phasen zurückzuführen. Die Inkompatibilität wird durch die strukturelle Akkommodation minimiert, die in Bildung einer Zwillingssubstruktur mit einer Stapelfehlerdichte ν_{sf} innerhalb jeder Martensitpolydomäne besteht und die martensitische Gitterverformung γ_M zu einer martensitischen Verformung ε_M so minimiert, dass die Grenzspannungen $\sigma_M = G \cdot \varepsilon_M < \sigma_y^{A'}$ im Elastizitätsbereich der Austenitmatrix liegen.

Die elastische Energie von $A'M^P$ -Phasengrenzen erhöht gleichermaßen die freien Energien des metastabilen Austenits und des polydomänen Martensits und folglich des ganzen Zweiphasen-Systems, ohne das Zweiphasengleichgewicht zu beeinflussen. Solche Energieerhöhung des Zweiphasensystems verursacht die Notwendigkeit einer ständigen Unterkühlung, um die martensitische Hinumwandlung voranzutreiben, was der Grund für die atherme Umwandlungskinetik als Hauptanliegen des Thermoelastizitätsmodells ist.

Das elastische Wechselwirken der $A'M^P$ -Phasengrenzen als der morphologische Akkommodationsmechanismus führt zur Koaleszenz von einzelnen Varianten von Martensitpolydomänen zu ihren Konglomeraten mit der paarweisen Annihilation der $A'M^P$ -Phasengrenzen und Bildung je einer innenmartensitischen $M^P M^P$ -Polydomänengrenze. Die elastische Energie der innenmartensitischen Grenzen erhöht nur die freie Energie des polydomänen Martensits und verschiebt das Zweiphasengleichgewicht zu tieferen Temperaturen. Das geschieht erst ab einer Phasenfraktion des Martensits um $z \approx 0.4$, bei der die dominante Wirkung von $A'M^P$ -Phasengrenzen in der Bilanz der elastischen Energien zur Dominanz von innenmartensitischen $M^P M^P$ -Polydomänengrenzen durchs die morphologische Akkommodation wechselt.

Die Koaleszenz von Martensitpolydomänen verursacht komplette Umverteilung der Spannungsfelder in ihrer Umgebung, was zur Reduzierung der Stapelfehlerdichte in der Polydomänensubstruktur führt, die freie Energie des Martensits minimiert und das Zweiphasengleichgewicht zu höheren Temperaturen verschiebt.

Das Wechselwirken der strukturellen und der morphologischen Akkommodation resultiert in einer komplexen Umverteilung der elastischen Energie im Zweiphasensystem, die als eine Funktion dritten Grades $u(z) = (2z - 4z^2 + 3z^3)$ von der Martensitphasenfraction modelliert wird. Die Analyse dieser Funktion zeigt drei Bereiche der Zunahme der Martensitphasenfraction: den instabilen Beschleunigungsbereich $0 < z < 0.16$ der autokatalytischen Keimbildung, den nahezu linearen Bereich $0.16 < z < 0.74$ der schnellen Zunahme zwischen dem Maximum bei $z = 0.16$ und dem Minimum bei $z = 0.74$ der elastischen Energie und den Bereich $0.74 < z < 1$ der verlangsamten Zunahme. In dem letzten Zunahmebereich werden die letzten immer kleineren Austenitlücken durch die Koaleszenz von Martensitpolydomänen geschlossen.

Die Rückumwandlung passiert in der umgekehrten Reihenfolge und beginnt mit Austenitkeimbildung als Spaltung einer innenmartensitischen $M^P M^P$ -Polydomänengrenze in zwei $A' M^P$ -Phasengrenzen. Die Analyse zeigt, dass die Hauptthese des Thermoelastizitätsmodells über die Speicherung der elastischen Energie, gemeint ist vermutlich die Energie von $A' M^P$ -Phasengrenzen im Austenit, nur sehr allgemein und sehr bedingt der realen Umverteilung der elastischen Energie von $A' M^P$ -Phasengrenzen, innenmartensitischen $M^P M^P$ -Polydomänengrenze und Zwillingsgrenzen (*Stapelfehlern*) und deren gleichzeitigen intensiven Dissipation in ganzem Zweiphasenbereich entspricht. Die als nicht-chemische f_{nch} und dissipative f_{dis} bezeichneten treibende Kräfte sind in der Bilanz der treibenden Kräfte $f_{nch} + f_{dis} = K_{el} \cdot (9z^2 - 8z + 2)$ als Ableitungen derselben elastischen Energie analytisch nicht zu trennen.

Diese komplexe Umverteilung der elastischen Energie hat einen komplexen, kaum vorhersagbaren Verlauf der Gleichgewichtstemperaturtrajektorie $T_0'(z)$ und der Umwandlungstrajektorie $z(T)$ während der Umwandlung zur Folge. Diese Umverteilung wird auch durch intensive Dissipation der durch die Koaleszenz von Martensitpolydomänen freigegebenen elastischen Energie begleitet.

Das quantelnde Konzept von zwei energetisch unterschiedlichen Martensitformen – mit und ohne Substruktur, bei dem die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie und die Stapelfehlerdichte entscheidende Rolle spielen, und jede ihrer Veränderungen nicht nur die Gleichgewichtstemperatur, sondern auch die Hysteresebreite der martensitischen Umwandlungen $A' \leftrightarrow M^P$ beeinflusst, erklärt auf die einfachste Weise die meisten in FGL bekannten Phänomenen. Es ist auch in mehreren illustren Experimenten ausreichen nachgewiesen.

Es werden experimentelle Methoden und Verfahren beschrieben, die sich besonders für die SMA-Untersuchungen eignen und die Postulate des CODEM untermauern. Experimentelle Daten für viele FGL sind dargestellt worden. Sie zeigen die maximale Ausbeutung sowohl der Verfahrensmöglichkeiten durch geeignete breite Zielsetzung und Versuchsplanung als auch der Messergebnisse durch deren Analyse und Berechnungen von allen ableitenden Parametern.

Messung der Akustische Emission (*AE-Messverfahren*) ist die einzige für direkte Registrierung der Energiedissipation geeignete Methode. Die *AE*-Messkurven zeigen, dass die Annihilation von $A'M^P$ -Phasengrenzen den größten Anteil zu der *AE*-Intensität, also zu Dissipation der elastischen Energie leistet. Das *AE*-Verfahren ist eins der einfachste und schnellsten von bekannten Messmethoden für die Bestimmung der charakteristischen Umwandlungstemperaturen. Sie ist deswegen für die Express-Analyse beim Herstellen (*Schmelzen*) von FGL geeignet und wird für die Präzisierung der Zusammensetzung während des

Schmelzens angewendet.

Die Resistometrie ist ebenfalls ein einfaches am meisten verwendetes Verfahren für eine direkte Aufnahme der Umwandlungshysterese $R(T, z)$ und die Ermittlung von charakteristischen Umwandlungstemperaturen. Die lineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands innerhalb der Umwandlungstemperaturbereiche verzerrt allerdings die Schleife der thermischen Hysterese und muss bei Bestimmung von Umwandlungstemperaturen berücksichtigt werden.

Dieses Verfahren ist ebenso gut geeignet für Untersuchungen der mechanischen Hysterese bei der quasiplastischen, pseudoelastischen und ferroelastischen Verformung. Hier sorgt der geometrische Faktor für starke Verzerrung und Asymmetrie der Schleifen der mechanischen Hysterese auf der Zug- und Druck-Seiten und muss bei der Analyse von Messkurven $R(\sigma^{t,c})$ und $R(\varepsilon_{q,p,f})$ ausgeschlossen werden. Mithilfe der Resistometrie kann aber auch die Phasenfraktion des stabilisierten Martensits bestimmt werden, also mittelbare Phasenanalyse durchgeführt werden.

Die Kalorimetrie liefert direkte und berechnete thermodynamische Umwandlungsparameter, die für Berechnung der energetischen Charakteristiken der thermischen Hysterese notwendig sind. Das technisch komplexe Messverfahren wird doch meistens nur für die Ermittlung von charakteristischen Umwandlungstemperaturen für die Zertifizierung von FGL verwendet. Diese Zertifizierung ist auch noch wertlos, denn der Umwandlungstemperaturbereich hängt bei den Messungen der latenten Umwandlungswärme linear von der Scangeschwindigkeit ab.

Die kalorimetrisch ermittelten thermischen Hystereseschleifen $z(T)$ sind im Vergleich zu anderen Verfahren und abgesehen von der Abhängigkeit der Hysteresebreite von der Scangeschwindigkeit verzerrungsfrei, was dieses Verfahren für die Untersuchung des Hystereseinneren in partiellen Thermozyklen gut geeignet

macht. Diese Untersuchungen zeigten bei FGL mit großer Umwandlungshysterese Anwesenheit einer latenten Hysterese zwischen zwei Linien des lokalen Gleichgewichts. Die Letzteren weichen bei $z > 0.4$ von senkrechten Geraden entsprechend der Umverteilung der elastischen Energie während der Umwandlung. Mithilfe der Kalorimetrie wurde Stabilisierung des Martensits durch Monodomänisierung bzw. Texturierung und plastische Verformung untersucht. Die Martensitmakromonodomänen weisen die Umwandlungstemperaturen um bis zu 100°C höher auf, als die der Martensitpolydomänen.

Die Monodomänisierung des Martensits in mehreren Arbeitszyklen führt zur Degradierung der Gedächtniseigenschaften von FGL-Aktoren, denn eine immer größere Phasenfraktion des Martensits wird als Gedächtnisträger durch die Erhöhung der Rückumwandlungstemperatur über den Arbeitstemperaturbereich hinaus ausgeschaltet. Die vollständige Rehabilitation der nach mehreren Arbeitszyklen degradierten Formgedächtniseigenschaften wird durch kurzzeitige Erwärmung über die $T = A_f^{M^p A'} + 100^\circ\text{C} \rightarrow A_f^{M^m A}$ -Temperatur der $M^m \rightarrow A$ -Rückumwandlung erzielt, ohne die ganze Vorrichtung zu beschädigen, und andere mechanische Eigenschaften des FGL-Aktors durch diese Wärmebehandlung zu beeinträchtigen.

Die echte plastische Verformung des Martensits erhöht die Rückumwandlungstemperaturen bis zu der Aktivierungstemperatur der Vermehrung und Bewegung von Versetzungen $T_a \approx 0.4T_m$ (etwa 300°C für Cu-Basis FGL mit der Schmelztemperatur $T_m = 1360\text{K}$). Dies lässt die beiden Stabilisierungsmechanismen deutlich trennen und zeigt, dass die plastische Verformung in der Martensitstabilisierung sowohl bei thermo- als auch bei stress-induzierten Umwandlungen und Umwandlungszyklen keine Rolle spielt.

Kalorimetrisch wurde auch festgestellt und durch die isostress-isotherme Umwandlung mit einer Grenze bestätigt, dass selbst die Grundlage des Thermoelastizitätsmodells – das thermoelastische Verhalten, also Steuerung des Martensitwachstums und -schrumpfens durch Temperatur bzw. die Proportionalität zwischen der Phasenfraktion und der latenten Umwandlungswärme $z(T) \propto q(T)$ – jedenfalls für die FGL mit kleiner Umwandlungshysterese nicht stimmt. Die Gitterrückumwandlung kann sich nicht nur von eigener Wärmefront, sondern sogar von eigenen Zwillingsstruktur, wie es auch die TEM-Bilder zeigen, lösen und selbstständig schneller zu Ende gehen.

Im Dilatometrie-Verfahren werden spontane Längeänderungen $\Delta L(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur von nicht belasteten und nicht texturierten FGL-Proben im Zweiphasentemperaturbereich aufgenommen und als Hystereseschleifen dargestellt. Die Dilatation entsteht durch die nicht akkommodierte martensitische Verformung im Elastizitätsbereich des Austenits. Dieses Messverfahren bietet somit als das einzige die Möglichkeit den Akkommodationsgrad k_a zu ermitteln, allerdings ohne die Beiträge der strukturellen und der morphologischen Akkommodation getrennt zu bestimmen. Die durch die beiden Akkommodationsmechanismen erreichten Akkommodationsgrade werden durch die gemessenen Dilatationen ε_d berechnet und variieren in allen untersuchten FGL im Bereich $0.997 \geq k_a \geq 0.750$, sodass die spontane Dilatation sogar bei dem minimalen ermittelten Akkommodationsgrad im Elastizitätsbereich $\sigma_d < G \cdot \varepsilon_d < \sigma_y$ bleibt.

Das Zug-Druck-Verformungsverfahren ist besonders informativ bei Untersuchungen der mechanischen quasiplastischen, pseudo- und ferroelastischen Hysterese und deren Inneres in partiellen Verformungszyklen. Dieses Verfahren wird

trotzdem in experimentellen Untersuchungen selten angewendet. Es liegt anscheinend daran, dass die Zug- und Druck-Proben verschiedenen normativen Anforderungen an ihre Gestaltung unterliegen. Die Anwendung dieser Normen an die FGL-Proben ist aber wegen der viel kleineren mechanischen Spannungen als bei üblichen Standard-Tests nicht unbedingt notwendig und lässt sich mit einfachsten Mitteln umgehen.

In diesem Verfahren sind eine Reihe von neuen Erkenntnissen festgestellt worden: Unabhängigkeit der mechanischen Hysterese von der Temperatur beim Übergang von Pseudoelastizität zur Ferroelastizität, Affinität der ferroelastischen und ferromagnetischen Hysteresen, die Orientierungsabhängigkeit der mechanischen Hysterese, das flüssigartige ferroelastische Verhalten der Einkristallproben mit der Orientierungsachse der leichten Verformung $\langle 100 \rangle_{B2}$, die der Maxwell-Linie in Van-der-Vaals-Gastheorie adäquate Gleichgewichtsspannungslinie $\sigma_0(\varepsilon_{p,f}) = const$ innerhalb der pseudo- und der ferroelastischen Hysteresen.

Bildung einer Martensitmakromonodomäne aus dem thermoinduzierten polyvarianten polydomänen Martensit findet nur durch die kompletten Zyklen der ferroelastischen Verformung und nicht durch quasiplastische Verformung statt, wie der RPM-Effekt in partiellen Zyklen der ersten Druck-Verformung mit zwei Fließgrenzen zeigt. Die Martensitmakromonodomäne wandelt sich in den Austenit zurück $M^m \rightarrow A$ bei erhöhten Temperaturen um. Dies liefert einen der experimentellen Nachweise der Existenz von $A \leftrightarrow M^m$ -Umwandlungen, deren thermodynamischen Parameter konnten sogar kalorimetrisch ermittelt werden. Die thermoinduzierte martensitische $B2 \leftrightarrow 9R$ -Umwandlung mit einer Phasengrenze unter konstanter Last in $Cu - Al - Zn$ -Einkristallen weist Charakterzüge der $A \leftrightarrow M^m$ -Umwandlungen auf und kann ebenfalls als experimenteller Nachweis dieses Konzepts betrachtet werden.

Wichtige Rolle der Stapelfehlerenergie und –dichte für die charakteristischen Umwandlungstemperaturen ist auch experimentell nachgewiesen. Die bei Alterung zur Erweiterung der pseudo- und ferroelastischen Hystereseschleifen führende Stabilisierung des Martensits in *Cu* – Basis FGL wird durch Diffusion von stöchiometrisch überschüssigen Leerstellen zu den Stapelfehlern im polydomänen Martensit verursacht. Ebenso ist durch die Diffusion von Radiationsdefekten in den durch Bestrahlung verursachten Spannungsgradienten die Ausdehnung der thermischen Hystereseschleife in bestrahlten *NiTi* -FGL zu erklären.

Die im quantelnden CODEM als Monodomänisierung betrachtete Verringerung der Stapelfehlerdichte in der Martensitphase durch die ferroelastischen Verformungszyklen oder auch in einzelnen Martensitpolydomänen durch Veränderung des Spannungsfeld in ihrer nächsten Umgebung verursacht tatsächliche Stabilisierung des Martensits im Sinne der Erhöhung seiner Rückumwandlungstemperatur in dem Temperaturbereich $T_0 \div T_0'$ entsprechend der veränderten Stapelfehlerdichte $0 \leq \bar{v}_{sf} \leq 1$. Dies erklärt **RPM**-Effekte (**R**eturn **P**oint **M**emory) in partiellen Zyklen der ferroelastischen Verformung und in partiellen Zyklen der thermoinduzierten Rückumwandlungen (*auch als SMART- Effekt oder TAME bekannt*).

Viele bislang an den FGL gewonnene experimentelle Ergebnisse sind durch das Thermoelastizitätsmodell nicht mehr erklärbar und manche widersprechen sogar direkt dessen Hauptpostulaten. Das Konzept des dual-energetischen Martensits – **CODEM** (*concept of dual-energetical martensite*) – ist dagegen experimentell gründlich belegt und liefert umfassende und plausible Erklärungen für die meisten bekannten Phänomene in FGL.

7 References

1. "Shape Memory Effects in Alloys" (Proc. of Int. Symp. on Shape Memory Effect and its Application, Toronto, 1975). Editor Jeff Perkins. Plenum Press, New York and London, 1975.
2. H. Funakubo (*Ed.*). Shape Memory Alloys, Gordon and Breach Science Publishers, 1987.
3. Y. Matsuzaki. Smart structures research in Japan. – Smart Mater. Struct. 6(1997) R1
4. G. V. Kurdjumov, L. G. Khandros, First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of *Au-Cd* alloys. Doklady Akademii Nauk SSSR 66 (1949) 211.
5. V. Prieb. The mechanical behaviour of a *Cu-Al-Zn* shape memory alloy with a single-interface transformation. – Proc. of the 4th Int. Conf. on New Actuators "ACTUATOR '94", Bremen 1994, 365.
6. H.C. Tong, C.M. Wayman. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. Acta Metallurgica 22 (1974) 887.
7. I. Cornelis, C.M. Wayman. Experiments on hysteresis in a thermoelastic martensitic transformation. Scripta Metallurgica 10 (1976) 359.
8. Yu.I. Paskal' and L. A. Monasevich. Hysteresis features of the martensitic transformation of titanium nickelide. Fiz. Metal. Metalloved. 5 (1981) 1011.
9. V. Prieb, T. Link, M. Feller-Kniepmeier, H. Steckmann, N. Poljakova, V.A. Udovenko. Influence of the structure and orientation of the parent phase on the hysteresis of single-crystal shape memory alloys. Journal de Physique 5 (1995) C8-913.
10. V. Prieb, H. Steckmann. Pseudo-plastic behaviour in single-crystals of Cu-base memory alloys. Journal de Physique 5 (1995) C8-907.
11. V. Prieb, H. Steckmann. Thermoelasticity and hysteresis of martensitic transformation in shape memory alloys. I. Hysteresis of the stress-free thermal transformation. Technical Physics 41 (1996) 1132.
12. V. Prieb, H. Steckmann. Thermoelasticity and hysteresis of martensitic transformation in shape memory alloys. II. Ferroelastic hysteresis in the straining of single crystals of copper-based shape memory alloys in the martensitic state. Technical Physics 41 (1996) 1137.
13. V. Prieb, H. Steckmann, S.L. Prokoshkin, G.G. Zak et al. Thermoelasticity and hysteresis of martensitic transformation in shape memory alloys. III. Features of the hysteresis behaviour. Technical Physics 41 (1996) 1141.

14. H. Steckmann (V. Prieb). Thermoelastisches und Hystereseverhalten von einkristallinen Cu-Basis Formgedächtnislegierungen. Thesis der Doktorarbeit, Institut für Metallphysik, Kiew, Berlin-Kiew 1996, 155 S..
15. V. Prieb, H. Steckmann, V. Wolff. The hysteresis loop interior of the thermoelastic martensitic transformation. „Kurdyumov Memorial International Conference on Martensite“. Moscow, 1999.
16. V. Prieb, H. Steckmann, V. Wolff. Thermodynamic parameters of the martensitic transformation of *NiTi-X* shape memory alloys. Materials Sciences Transactions 6 (2000) 12.
17. C. Quingfu, I. Hurtado, R. Stalmans, J. van Humbeeck. Stabilisation of Martensite During Training of *Cu-Al-Ni* Single Crystals. Journal de Physique 5(1995) C2-181.
18. C Picornell, J Pons, E Cesari. Stabilisation of martensite by applying compressive stress in *Cu-Al-Ni* single crystals. Acta Materialia 49 (2001) 4221.
19. Y. Liu, D. Favier, A. Joseph. Stabilisation of martensite due to shear deformation via variant reorientation in polycrystalline *NiTi*. Acta Metallurgica et Materialia 48 (2000) 3489.
20. Y. Liu, G. Tan, S. Miyazaki. Deformation-Induced Martensite Stabilisation in [100] Single-Crystalline *Ni-Ti*. Materials Science and Engineering A 438-440 (2006) 612.
21. G. Tan, Y. Liu. Comparative study of deformation-induced martensite stabilisation via martensite reorientation and stress-induced martensitic transformation in *NiTi*. Intermetallics 12 (2004) 373.
22. M. Chandrasekaran, E. Cesari, J. Wolska, I. Hurtado, R. Stalmans, J. Dutkiewicz. Stabilisation of Martensite in Copper Based Shape Memory Alloys. Journal de Physique 5 (1995) C2-143.
23. E.M. Mazzer, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, R.D. Cava, W.J. Botta, P. Gargarella. Thermodynamic analysis of the effect of annealing on the thermal stability of a *Cu-Al-Ni-Mn* shape memory alloy. Thermochemica Acta 608(2015) 1.
24. J. García. Stabilization of martensite in *Cu-Zn-Al* shape memory alloys: effects of γ precipitates and thermal cycling. Scripta Materialia 42 (2000) 531.
25. K. Madangopal, S. Banerjee, S. Lele. Thermal arrest memory effect. Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994) 1875.
26. G. Airoidi, G. Riva. Step-wise stress-free martensitic transformation in the *NiTi* system. Proc. of the European Conference on Martensitic Transformation in Science and Technology, 1889, Ruhr-Universität Bochum. Editors

by E. Hornbogen, N. Jost. Bochum 1989, p. 305.

27. G. Airoidi, G. Riva. Step-wise martensite to austenite reversible transformation stimulated by temperature or stress: a comparison in *NiTi* alloys. *Materials Science and Engineering A* 241 (1998) 233.
28. S. Wang, K. Tsuchiya, L. Wang, M. Umemoto. Martensitic stabilization and defects induced by deformation in *TiNi* shape memory alloys. *Int. J. of Minerals, Met. and Mat.* 18 (2011) 66.
29. V. L. Ginzburg, L. D. Landau: To the Theory of Superconductivity. In: *Zhurnal Eksperimental'noj i Teoretitscheskoj Fiziki* 20 (1950) 1064. Englische Übersetzung in: L. D. Landau: *Collected papers*. Pergamon Press, Oxford 1965.
30. T. Suzuki, M. Wuttig. Analogy between spinodal decomposition and martensitic transformation. *Acta Metallurgica* 23 (1975) 1069.
31. A. B. Greninger, A. R. Troiano. The mechanism of Martensite formation. *Transaction AIME* 185 (1949) 590.
32. N.H.D. Ross, A.G. Crocker. A generalized theory of martensite crystallography and its application to transformations in steels. *Acta Metallurgica* 18(1970) 405.
33. C. M. Wayman. The phenomenological theory of martensite crystallography: Interrelationships. *Metallurgical and Materials Transactions A* 25(1994)1787.
34. R.S. Elliott, D. S. Karls. Entropic stabilization of austenite in shape memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 61 (2013) 2522.
35. O. Benafan, R.D. Noebe, S.A. Padula, A. Garg, B. Clausen, S. Vogel, R. Vaidyanathan. Temperature dependent deformation of the *B2* austenite phase of a *NiTi* shape memory alloy. *International Journal of Plasticity* 51(2013)103.
36. F. Iang, Y. Liu, H. Yang, L. Li, Y. Zheng. Effect of ageing treatment on the deformation behaviour of *Ti-50.9 at% Ni*. *Acta Materialia* 57 (2009) 4773.
37. V. Sheremetyev, M.F. Ijaz, A. Kudryashova, A. Konopatsky, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Characterization of the Superelastic and Structural Characteristics of β -*Ti* Alloys by Strain-Controlled Cycling after Thermomechanical Processing and Subsequent Ageing. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 31 (2019) 43.
38. J.W. Cahn, F. Larche. A simple model for coherent equilibrium. *Acta Metallurgica* 32 (1984) 1915.
39. A. Roitburd. Domain structure of crystals formed in solid phase. *Soviet Physics - Solid State* 12 (1969) 2870.

40. E. Bronstein, E. Faran, D. Shilo. Analysis of austenite-martensite phase boundary and twinned microstructure in shape memory alloys: The role of twinning disconnections. *Acta Materialia* 164 (2019) 520.
41. T. Inamura, H. Hosoda. Crystallography of Martensite in *TiAu* Shape Memory Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011) 111.
42. T. Inamura, M. Ii, M. Tahara. H. Hosoda. Formation process of the incompatible martensite microstructure in a beta-titanium shape memory alloy. *Acta Mat.* 124 (2017) 351.
43. F. Falk. Driven domain walls in shape memory alloys. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 20 (1987) 2501.
44. J. Zhu, K.M. Liew. Describing the morphology of $2H$ martensite using group theory part I: theory. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 11((2004)197.
45. M. Krishnan, J.B. Singh. A novel B19' martensite in nickel titanium shape memory alloys. *Acta Materialia* 48 (2000) 1325.
46. R. Delville, S. Kasinathan, Z. Zhang, J. Van Humbeeck, R. D. James, D. Schryvers. Transmission electron microscopy study of phase compatibility in low hysteresis shape memory alloys. *Phil. Magazine* 90 (2010) 177.
47. T. M. Simon. Rigidity of branching microstructures in shape memory alloys. Max-Planck-Institut für Mathematik in den Naturwissenschaften, Leipzig 2018. In: <https://arxiv.org/pdf/1705.03664.pdf> (letzter Zugriff: 24.11.2020).
48. V.E. Prieb, V.P. Ljubiwoj. Acoustic Irradiation at Martensitic Transformation. *Metallophysika* 10 (1988) 94 (Rus.).
49. V. Prieb, V.A. Udovenko, P.L. Potapov, N. Poliakova. Martensitic Transformation in Antiferromagnetic Alloys of NiMn Intermetallic Compound. *Z.Metallkd.* 86 (1995) 345.
50. M. Ahlers. Martensite and equilibrium phases in *Cu-Zn* and *Cu-Zn-Al* alloys. *Progress in Material Science* 30 (1986) 135.
51. V. Prieb. The limiting of the response time of shape memory alloy actuators by transformation rate. Report to the "Readings on the materials with shape memory and superelasticity effects, 24.-25. May 2000, Kiev", Kiev 2000.
52. N. Resnina, S. Belyaev. Multi-stage martensitic transformations induced by repeated thermal cycling of equiatomic *TiNi* alloy. *J. of Alloys and Compounds* 48 (2009) 304-308.
53. A. Sibirev, S.P. Belyaev, N. Resnina. Influence of holding between the thermal cycles on recovery in martensitic transformation temperatures in *TiNi* alloy. *Letters on Materials* 9 (2019) 103-106.

54. A. Planes, J.-L. Macgueron, J. Ortin. Energy contributions in the martensitic transformation of shape memory alloys. *Phil. Mag. Lett.* 57 (1988) 298.
55. J. Ortin, A. Planes. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metall.* 36 (1988) 1873.
56. M. Boabdallah and G. Gitzeron. Caractérisation des changements de phase développés dans un alliage AMF du type Cu-Al-Ni, par dilatométrie de trempe et microcalorimétrie différentielle. *The Europ. Phys. J. – Appl. Phys.* 1 (1998) 163.
57. 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.
58. V. Prieb. Dilatometry of shape memory alloys. Berlin 2009 (38 pages). In: http://www.materialforschungsservice-dr-prieb.de/SMA_Dilatometrie_En.pdf (letzter Zugriff: 14.04.2020).
59. V. Prieb, H. Steckmann. Compression bandages and gradient systems on the basis of TiNi shape memory alloys in the field of medicine and medical technique. Proceeding of the 5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications (EUROMAT '97, Maastricht, 21-23 April 1997. *Materials, Functionality & Design Volume 3: Surface Engineering and Functional Materials*, Maastricht, 1997, pp. 3/585-3/588.
60. V. Prieb, H. Steckmann. Verbundgewebe mit Memory-Metall und deren Anwendung. Deutsches Patent DE 19529500 C1 vom 13.06.2001.
61. V. Prieb, H. Steckmann. Supporting fabric with memory metal and use thereof. European Patent EP 96112965 A2 from 12.03.97.
62. V. Prieb, H. Steckmann. Flat composite fabric with memory metal and its applications. USA-Patent 289265449 US from 1997.
63. V. Prieb, H. Steckmann. Temperaturregelventil mit einer durchflußsteuernden Memory-Metall-Membran. Deutscher Gebrauchsmuster DE 20114702, DPMA 07.01.2002.
64. V. Prieb, H. Steckmann. Zusammengesetzter symmetrischer Biegeaktuator mit Memory-Elementen. Deutscher Gebrauchsmuster DE 20201578, Priorität 02.02.2002.
65. V. Prieb. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde aus Elastomeren und Memory-Legierungen sowie bewegliche Design-Komponenten hier-von. Deutsche Patentanmeldung DE 10 2010 019 909 A1 - Priorität: 04.05.2010. DPMA 10.11.2011.
66. V. Prieb, H. Steckmann. Elektrische, für die Absicherung des Mehrspan-

nungsbordnetzes besonders geeignete Bruchsicherung mit einem Memory-Einsatz. Vortrag am Seminar bei der "Daimler- Chrysler AG", Worms, 2001.

67. V. Prieb, H. Steckmann, L. Neganow. Elektrische Bruchsicherung mit Memory-Einsatz und dafür geeignete Memory-Legierungen. Deutsche Patentschrift DE 19851311 A1 vom 18.05.2000.
68. V. Prieb, H. Steckmann, L. Neganov. Electrical protective breaking device with memory element and memory alloys therefor. European Patent EP 99121885 from 10.05.2000.
69. V. Prieb, H. Steckmann, L. Neganov. Electrical rupturing fuse with memory insert and memory alloys suitable therefor. USA-Patent 457359905 US.
70. F. Falk. Landau theory and martensitic phase transformations. *J. de Phys.* 43(1982)3.
71. M. Achenbach and I. Müller. A model for shape memory. *J. de Physique*, 43(1982)163.
72. I. Müller. On the size of the hysteresis in pseudoelasticity. *Contin. Mech. Thermodyn.* 1 (1989) 125.
73. S. Fu, Y. Huo, I. Müller. Thermodynamics of pseudoelasticity - an analytical approach. *Acta Mech.* 99 (1993) 1.
74. Y. Huo, I. Müller. Nonequilibrium thermodynamics of pseudoelasticity. *Contin. Mech. Thermodyn.* 5 (1993) 163.
75. H. Xu, S. Tan, I. Müller. Thermodynamics of hysteresis in shape memory alloys. in "Shape Memory Materials'94", Proc. of the Int. Symp., Beijing, China, 1994, p.p. 87 - 91.
76. I. Müller. Thermodynamic of ideal pseudoelasticity. *J. Phys. IV* 5(1995)423.
77. I. Müller, G. Zak. Thermodynamics of twinning. Proc. of "ICO-MAT'95", *J. de Phys. IV*, suppl. Au *J. de Phys. III* 5 (1995) 197.
78. R.M. Bozorth. *Ferromagnetism*. Van Nostrand, 1968, 568 p.
79. J.S. Cory, J.L. McNichols. Nonequilibrium thermostatics. *J. Appl. Phys.* 58(1985)3282.
80. D.C. Jiles, D.L. Atherton. Theory of magnetic hysteresis (invited). *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 2115.
81. J.L. McNichols, J.S. Cory. Thermodynamics of Nitinol. *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 972.
82. E. N. D. Grassi, G. Chagnon, H. M. R. de Oliveira, D. Favier. Anisotropy and Clausius-Clapeyron relation for forward and reverse stress-induced martensitic transformations in polycrystalline NiTi thin walled tubes. *Mechanics*

of Materials, April 2020.

83. G. Rio, D. Favier, H. Desplats. Finite elements simulation of mechanical behaviour of shape memory alloys coupled with a non-stationary thermal field. Proc. of "ICOMAT'95", J. de Phys. IV, suppl. au J. de Phys. III 5(1995)215.
84. A. Tourabi, B. Wack, D. Favier. Experimental determination of the hysteretic properties in shape memory alloys. "Proc. of the "ICOMAT'89", Sydney" 1989. Mater. Sci. Forum 56-58 (1989) 535.
85. V. Prieb, Yu.I. Paskal', L. A. Monasevich et al. Influence of texture on the shape memory effect in TiNi. Material Science Transaction (Rus.) 9(1979)62.
86. S. Ichinose, Y. Funatsu, S. Otsuka. Type II deformation twinning in γ' martensite in a *Cu-Al-Ni* alloy. Acta Metall. 33 (1985) 1613.
87. Y. Morakami, Y. Nakajima, K. Otsuka. Effect of Existing twin boundaries in martensite on the rubber-like behaviour and ageing effect in *Au-Cd* alloys. Proc. of "ICOMAT'95" J. de Phys. IV, suppl. au J. de Phys. III 5(1995)1071.
88. J.M. Ball, C. Chu, R.D. James. Hysteresis during stress-induced variant rearrangement. Proc. of "ICOMAT'95" J. de Phys. IV, suppl. au J. de Phys. III 5 (1995) 245.
89. E. Ising. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus, Zeitschrift für Physik 31 (1925) 253.
90. A. Abu-Arab and M. Ahlers. The stabilisation of martensite in *Cu-Zn-Al* alloys. Acta Metall. 36 (1988) 2627.
91. Google: Lüders band, Bilder. (letzter Zugriff: 12.03.2020).
92. J. van Humbeeck, J. Janssen, Mwamba-Ngoie, L. Delaey. The stabilisation of step-quenched copper-zinc-aluminium martensite. Part I: The reverse transformation temperatures. Scripta Metallurgica 18 (1984) 893.
93. J. van Humbeeck, D. Segers, L. Delaey. The stabilisation of step-quenched copper-zinc-aluminium martensite. Part III: The annealing-out of vacancies measured by positron annihilation. Scripta Metallurgica 19 (1985) 477.
94. V. Prieb. Structure and properties of *NiTi* alloys after treatment by the powerful electronic impulses with nanosecond length. J. de Phys. 1 (1991) C4-317.
95. 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 2nd Int. Scient. Conf. „Radiation-thermal effects and processes in inorganic materials“. 14-19 august 2000. Tomsk.

96. A.S. Mahmud, Y. Liu, T. Nam. Gradient anneal of functionally graded *NiTi*. *Smart Materials and Structures* 17 (2008) 1
97. M.F. Razali, A.S. Mahmud. Gradient deformation behavior of *NiTi* alloy by ageing treatment. *J. of Alloys and Compounds* 618 (2015) 182.
98. B.S. Shariat, R. Bakhtiari, Y. Liu. Nonuniform transformation behaviour of *NiTi* in a discrete geometrical gradient design. *J. of Alloys and Compounds* 774 (2019) 1260.
99. M. Piao, S. Miyazaki, K. Otsuka. Characteristics of deformation and transformation in shape memory alloy. *Material Transaction JIM* 33(1992)346.
100. C. Wei, Z. Liancheng. The reverse transformation of deformation-induced martensite in *Ni-Ti-Nb* shape memory alloy with wide hysteresis. "Shape Memory Materials'94", Proc. of the Int. Symp. on Shape Memory Alloys, China, Beijing 1994, 235.
101. S. Wang, K. Tsuchiya, L. Wang, M. Umemoto. Martensitic stabilization and defects induced by deformation in *TiNi* shape memory alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 18 (2011) 66.
102. K. Madangopal, J.B. Singh, S. Banerjee. The Nature of Self-Accommodation in *Ni-Ti* Shape Memory Alloys. *Scripta Metallurgica* 29 (1993) 725.
103. Roshdy George S Barsoum. Active materials and adaptive structures. *Smart Mater. Struct.* 6 (1997) 117.
104. D. Reynaerts, H. Van Brussel. Development of a SMA high performance robotic actuator. 1991 IEEE, 61-66.
105. Y. Nakamura, S. Nakamura, S. Miyazaki. Micromachining Process for Thin-Film SMA-Actuators. 1996 IEEE, 493-497.
106. P.L. Potapov. Thermoelectric triggering of phase transformations in Ni-Ti shape memory alloy. *Mater. Sci. and Eng., B52* (1998) 195.
107. R.D. James, M. Wüttig. Alternative smart materials. *SPIE*, 2715(1996)420.
108. K. Ho, P. Jardine, G.P. Carman, and C.J. Kim. Modeling and Measuring the Responce Times of Thin Film TiNi. *SPIE*, 3040 (1997) 10-22.
109. A. Planes, L. Mañosa, E. Vives. Acoustic emission in martensitic transformations. *J. of Alloys and Compounds*. 577 (2013) 699.
110. G. B. Olson & M. Cohen. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC \rightarrow HCP transformation. *Metall. Trans. A*, 7 (1976) 1897.
111. S. Jiang, Y. Wang, Y. Zhang, X. Xing. Role of stacking faults in martensite

- transformation of FeMnSiCrNi shape memory alloy subjected to plastic deformation at high temperatures. *Intermetallics*, 124 (2020) 106841
112. E. Hornbogen. Fractal dimension of martensitic microstructures. „The martensitic transformation in science and technology“, E. Hornbogen, N. Jost Editors, DGM-Verlag, Oberursel, 1989, p.p. 97-104.
113. O. A. Likhachev and Yu. M. Koval. Thermoelastic Behaviour, Hysteresis, and Dissipative Forces in Thermodynamics of Martensitic Transformations. *Usp. Fiz. Met.* 16 (2015) 1–22.
114. Akustic Emission. Ed. by J. Eisenblätter. DGM-Verlag, Oberursel 1988, 321 pages.
- 115 V SAMPATH¹, SAI VENKATA GAYATHRI² and R SRINITHI¹. Experimental and theoretical analyses of transformation temperatures of Cu-based shape memory alloys. *Bull. Mater. Sci.* (2019) 42:229.

8 Anhang: praktische Anwendungen von FGL

8.1 Artikel zum Deutschen und internationalen Patent: „Verbundgewebe mit Memory-Metall und deren Anwendungen“

DE 195 29 500 C2, EP 961 12 965 A2, 289265449 US.

Anmeldetag: 10.08.1995.

Erfinder: Dr. V. Prieb und H. Steckmann.

Patentinhaber: Fa. „1st Memory Alloys GmbH“

Kurzfassung:

Objekt der Erfindung: Die Erfindung betrifft ein Verbundgewebe mit Memory-Metall (*Memory-Gewebe*) sowie Anwendungen hiervon in der Medizin, Aero- und Raumfahrttechnik, wobei eine der Anwendungen, nämlich die Massagevorrichtung, ebenso gut für Fitnesszwecke Zuhause geeignet ist.

Anwendungen: Passive Press- und Stützverbände, Aktive Gradientensysteme und Massagevorrichtungen sowie Druckanzüge.

Einführung

Der hier präsentierten Vorrichtung liegen die Eigenschaften von Metalldrähten mit dem Memory-Effekt zugrunde. Beim Erwärmen setzt ein spezifischer Verformungsprozess ein, nämlich die martensitische Rückumwandlung, die zu einer Kompression führt. *TiNi*-Memory-Drähte sind in einen elastischen Stoff eingearbeitet und werden durch den elektrischen Strom erwärmt. Die Drähte mit der Starttemperatur (M_s) der martensitischen Hinumwandlung unter 30°C können für Druckbandagen benutzt werden. Dies bedeutet, dass eine kurzzeitige Erwärmung über die Finishtemperatur (A_f) der martensitischen Rückumwandlung für eine permanente Kompression sorgt.

Für die Gradientensysteme werden die Drähte mit der Finishtemperatur (M_f) der martensitischen Hinumwandlung über 30°C und einer schmalen Hysterese

verwendet. Durch eine serielle Einschaltung von Memory-Elementen kann jedes einzelne Element mittels des elektrischen Stroms getrennt erwärmt werden, so dass ein Kompressionsgradient entsteht, der zum Erreichen eines Massage-Effekts genutzt werden kann.

Medizinische Probleme

Die Kompressionsbehandlung der chronischen Venenkrankheiten und Lymphödeme in Phlebologie hat das Ziel die venöse Insuffizienz zu kompensieren und ihr Fortschreiten zu vermeiden. Dies wird bei der dekompensierten venösen Insuffizienz mit Ödem durch Kompressionsverbände und zur Aufrechterhaltung des kompensierten Zustandes durch Kompressionsstrümpfe erreicht. Als zusätzliche Maßnahme wird die apparative Kompression eingesetzt [Grundlagen der Phlebologie – E. Rabe (Editor) Kagerer Kommunikation, Bonn, 1994].

Die Kompressionsverbände und -strümpfe werden aus elastischen Kunststoffen hergestellt und müssen je nach der Kompressionsklasse den Druck auf das Ödem von $(20 \div 60) \text{ mmHg}$ gewährleisten. Bei der apparativen Kompressionstherapie werden mehr oder einkammerige Gummimangetten verwendet, die durch die Lüftfüllung die zu behandelnde Stelle abwechselnd drücken und entlasten. Die Verwendung dieser medizinischen Hilfsmittel ist mit einer ganzen Reihe von Problemen verbunden:

1. Während der Entödematisierung durch den elastischen Kompressionsverband gibt die ausgeübte Kraft linear nach, was die Anwendung von Dauerverbänden erschwert.
2. Verwendung von Kompressionsstrümpfen liefert ein erhebliches Problem beim Anziehen-Ausziehen, und zwar je größer der Arbeitsdruck sein muss, desto starrer ist das Strumpfgewebe und desto schwieriger ist das Anziehen und Ausziehen des Strumpfes.
3. Die Gummimanschetten werden durch eine Pumpe mit der Luft gefüllt.

Bei der mehrkammerigen Manschetten (*so genannte Gradientensystem*) ist jede Kammer durch einen Schlauch mit der Pumpe verbunden, um eine fortlaufende Druckwelle zu erzeugen. Die Druckwellenlänge kann dementsprechend nur begrenzt verkleinert werden. Diese Technik ist sehr massiv und setzt dadurch eine stationäre Behandlung voraus.

Die von uns vorgeschlagenen und patentierten Kompressionsbandagen und Gradientensysteme mit druckausübenden Arbeitselementen aus Formgedächtnislegierungen lassen all diese Probleme grundsätzlich lösen und außerdem alle drei Funktionen von Prinzip her in einem System erreichen.

Herstellung des Memory-Verbundgewebes

Die Kompressionsbandage wird aus einem Verbundstoff hergestellt, der aus zwei Schichten eines leichten elastischen Kunststoffes und den zwischen diesen Schichten eingearbeiteten flachen mäanderförmigen Metallfedern besteht. Die Feder aus *TiNi*-Formgedächtnisdrähten werden auf einer Biegeform (**Fig. 1**) zu einem Mäander gewickelt. Damit sie diese Hochtemperaturform behalten, werden sie durch einen Stromimpuls bis zu 700°C kurzzeitig erwärmt. Die Länge des Stromimpulses ist in Grenzen von $(1 \div 10)\text{s}$ einstellbar. Nach der Abnahme der Mäander von der Biegeform werden diese zum Zweiweg-Effekt durch einige Thermozyklen unter einer konstanten Last trainiert.

Das Einbetten der Mäander zwischen elastischen Kunststoffschichten erfolgt mit Hilfe einer Ultraschallschweißmaschine so, dass die Mäander dicht nebeneinander, aber durch die Schweißnaht getrennt liegen. Das auf diese Art fertigestellte Verbundgewebe wird dann entweder zu einem Verband mit unterschiedlichen Breite und Länge, oder zu einer Bandage von unterschiedlichen Größe verarbeitet. Endungen des Verbands bzw. der Bandage sind mit einem Reiß- oder Klettverschluss vorgesehen, um ihre Befestigung auf dem Körper zu ermöglichen.

Die fertige Bandage wird bei einer Temperatur $T < M_f$ ausgedehnt. Die Mäander befinden sich in martensitischem Zustand. Die Verformung findet bei geringen Außenspannungen statt, weil die quasiplastische Fließgrenze des Martensits sehr klein ist. Dies ermöglicht lockeres Anziehen und Abnehmen der Bandage.

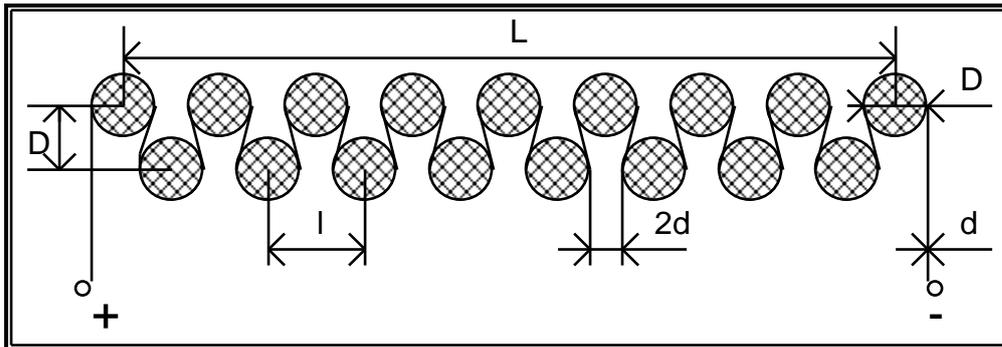


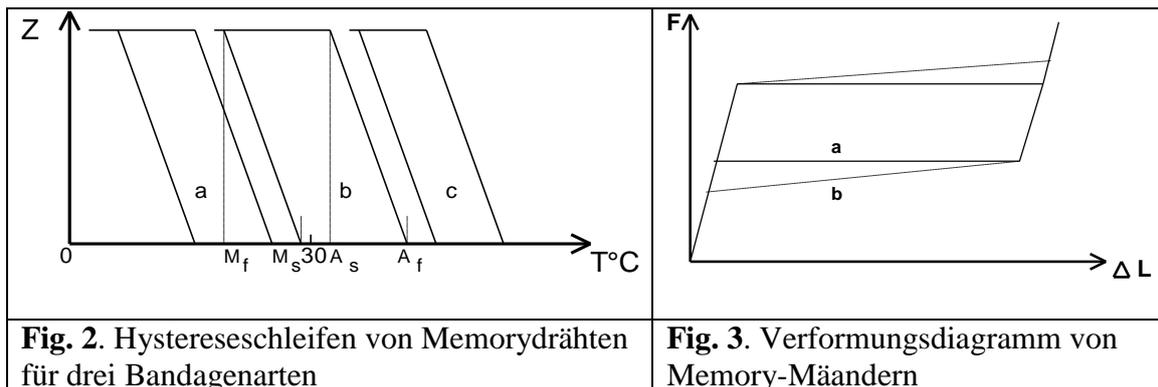
Fig.1. Biegeform mit den auf einer elektroisolierten Metallplatte befestigten Keramikperlen für die Herstellung von Memory-Mäandern

Drei Variationen von Bandagen unterscheiden sich je nach der Funktionsweise abhängig von den Umwandlungstemperaturen der Formgedächtnisdrähte. Sie können als passive und aktive Presssysteme betrachtet werden. Die Passiven werden durch die Körpertemperatur $T_b \approx 37^\circ C$ und die Aktiven durch die Erwärmung mittels des elektrischen Stroms aktiviert und bei den Gradientensystemen durch eine elektronische Vorrichtung gesteuert.

Passive Druckbandagen

Wenn die ganze Umwandlungshystereseschleife des Memory-Drahtes unter der Hauttemperatur $T \approx 30^\circ C < T_b \approx 37^\circ C$ liegt (**Fig. 1 a**), wird die Druckbandage gleich nach dem Anlegen an Ödem aktiviert. Die Kompression erfolgt bei Erwärmung der Bandage durch die Hauttemperatur. Für die Abnahme der angespannten Bandage muss diese, z.B. durch Besprühen mit einem Kühlmittel unter die Temperatur M_f wieder abgekühlt werden.

Da die Mäander bei deren Anfertigung zum Zweiweg-Effekt trainiert wurden, lockert sich die Bandage bei deren Umwandlung in den martensitischen Zustand während der Abkühlung, und sie kann dann mühelos abgenommen werden. Für derartige Bandagen sind die Memorydrähte mit einer engen Hystereseschleife zu empfehlen. Dann liegt M_f -Temperatur nicht so tief, dass die Abkühlung für den Körper unangenehm oder gefährlich wird.



Die Umwandlungstemperaturen können so ausgewählt werden, dass T_b T_b zwischen den Starttemperaturen der Hin- M_s und Rückumwandlung A_s (**Fig. 2b**) liegt. In diesem Fall erfolgt Erwärmung über die Temperatur A_f nach dem Anlegen der Bandage durch einen Stromimpuls. Nach dem Stromabschalten bleibt die Bandage in angespanntem Zustand. Deren leichtes Abnehmen ist wieder durch Abkühlung mit einem Kühlmittel unter die Temperatur M_f möglich. Bei diesem Vorgang werden die Mäander miteinander elektrisch verbunden und mit elektrischen Kontakten versehen.

Die Vorteile dieser Methode:

1. Die Presskraft lässt sich durch die Stromstärke einstellen, indem verschiedene Erwärmungstemperaturen T_h innerhalb des Temperaturintervalls $A_s < T_h < A_f$ erreicht werden.
2. Die Memorydrähte aus einer $TiNi$ -Zweikomponentenlegierung mit normaler Umwandlungshysteresebreite von $(25 \div 30)^\circ C$ können verwendet werden, wobei die Abnahmetemperatur der Bandage immer noch gegen

15°C liegt.

Zu Nachteilen gehört allerdings die Verteuerung der Bandage durch die kompliziertere Fertigung. Von der Funktionalität her unterscheiden sich prinzipiell die beiden Bandagen nicht und können als Dauerbandagen (-verbände) verwendet werden.

Ein ganz wesentlicher Vorteil der Bandagen mit Memory-Elementen bei der Kompressionsbehandlung im Vergleich zu den üblichen elastischen Verbänden besteht darin, dass der ausgeübte Druck während der kontinuierliche Langzeitbehandlung und Verkleinerung der Ödeme und somit der pseudoelastischen martensitischen Verformung – konstant bleibt (**Fig. 3 a**) oder nur leicht sinkt (**Fig. 3 b**).

Der Druck eines konventionellen elastischen Verbandes mit einer Ausgangsanpresskraft F_0 und einem Elastizitätskoeffizienten k_{el} auf eine zylindrische Anschwellung mit Ausgangsradius R_0 wird durch das Laplacesches Gesetz berechnet:

$$D_0 = \frac{F_0}{R_0} = \frac{k_{el}(2\pi R_0 - L_0)}{R_0}. \quad (8.1.1)$$

Während der Entödematisierung verkleinert sich der Radius, sodass $R_1 < R_0$ ist. Die Anpresskraft sinkt linear. Die Druckänderung ist im Ergebnis negativ:

$$\Delta D = D_1 - D_0 \propto \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1} \right) < 0. \quad (8.1.2)$$

Für die Memory-Mäander aus *NiTi* ist es charakteristisch, dass die ausgeübte Kraft während der Verkleinerung ihrer Länge (ΔL) konstant bleibt (**Fig. 3 a**) oder mit einem sehr kleinen Koeffizienten linear nur leicht sinkt (**Fig. 3 b**).

Die gesamte Längeänderung einer Bandage kann dabei je nach der Form des Mäanders die Werte von $(50 \div 200)\%$ erreichen. Die Form wird nach der erforderlichen Anpresskraft und Verformung (*Anschwellungsgröße*) optimiert.

Aktive Bandagen als Gradientensysteme

Dritte Variante von Druckbandagen unterscheidet sich nach ihrer Funktionsweise grundsätzlich von den beiden ersten. Alle Umwandlungstemperaturen liegen über T_b , sodass $T_b \leq M_f$ ist. Die Memory-Mäander sind elektrisch miteinander so verbunden, dass sie in einer bestimmten Reihenfolge eingeschaltet und durch Stromimpulse erwärmt werden können. Das elektronische Steuerungssystem lässt die Dauer des Stromimpulses sowie die Pausen zwischen den Impulsen und die Endpause wunschgemäß einstellen. Nach der Endpause fängt der ganze Prozess von vorne an.

Derartige Bandage erzeugt fortlaufende Druckwellen und imitiert dadurch den Massageeffekt. Die Massage wird bei der Ödemebehandlung sehr oft gebraucht und erfolgt bis heute noch Manuel. Sie bezweckt Verdrängung der Flüssigkeit aus Lymphödemen.

Bei dieser Anwendung ist einerseits die Frage über die zyklische Beständigkeit und Degradierung der Memory-Eigenschaften sehr wichtig. Andererseits, es wurde in experimentellen Untersuchungen gezeigt, dass die Rehabilitation dieser Eigenschaften durch eine kurzzeitige Erwärmung der Mäander bis auf eine Temperatur $T_h = A_f + (50 \div 100)^\circ C$ möglich ist. Diese Wärmebehandlung auch durch einen starken Stromimpuls stellt die Memory-Eigenschaften wieder her, ohne die elastische Hülle zu beschädigen.

8.2 Artikel zum Deutschen und internationalen Patent: „Elektrische Bruchsicherung mit Memory-Einsatz und dafür geeignete Memory-Legierungen“

DE 19851311 A1, EP 99121885, 457359905 US.

Anmeldetag: 06.11.1998.

Erfinder: Dr. V. Prieb, Dr. H. Steckmann, Dr. L. Neganov.

Patentinhaber: Fa. „1st Memory Alloys GmbH“

Kurzfassung

Die Erfindung basiert auf dem Memory-Krafteffekt.

Objekt der Erfindung: Eine neue elektrische Sicherung mit einem Selbstbrucheinsatz aus einer Memory-Legierung (*Memory-Selbstbruchsicherung*). Hierbei wird in einen Sicherungskörper einer vereinfachten Konstruktion ein Einsatz aus einer für elektrotechnische Zwecke besonders geeigneten Cu-Basis Memory-Legierung eingebaut.

Anwendungsbereich: Die Sicherungseigenschaften, vor allem große Fluchtgeschwindigkeit der Bruchteile und niedrige Auslösungstemperaturen, sind besonders für die Absicherung des 42 V-Gleichstrombordnetzes in künftigen Autos geeignet, wo die Lichtbogenfahre beim Unterbrechen des Stroms besonders groß ist.

Stand der Technik und Problemstellung

Mit der Änderung bei den Autoherstellern zum elektrischen 42 V-Gleichstrombordnetz entsteht ein gravierendes Absicherungsproblem, denn die Gefahr der Lichtbogenentstehung, die zum Abbrennen des ganzen Autos führen kann, steigt mit dem Ansteigen der Netzspannung drastisch an. Die zurzeit verwendeten Schmelzsicherungen können den neuen höheren Anforderungen an elektrische Bordnetzicherungen nicht standhalten. Die gravierendsten Nachteile von Schmelzsicherungen sind [1: W. Knies, K. Schierack. *Elektrische Anlagentechnik: Kraftwerke, Netze, Schaltanlagen, Schutzrichtungen / München; Wien: Hanser, 1991*]:

- Das Abschalten bei einem kritischen Strom erfolgt erst nach dem Erreichen der Schmelztemperatur des Leitermaterials des Schmelzeinsatzes (1080°C für Cu), was zu einer längeren Gesamtausschaltzeit führt.
- Beim Schmelzen des Einsatzes entsteht ein Lichtbogen, der zur Metallisierung von Sicherungsbauteilen führt und den Durchgang eines Reststromes ermöglicht.
- Die hohe Betriebstemperatur der Sicherung, die von dem auf den Nennstrom kalibrierten Querschnitt des Schmelzeinsatzes abhängt, führt zu einer Temperaturerhöhung des gesamten elektrischen Netzes, zum Austrocknen von Isolierstoffen, zur Änderung der elektrischen Eigenschaften des Schmelzeinsatzes sowie eine durch diese erhöhten Temperaturen hervorgerufene bzw. verstärkte Alterung der Einsatzlegierung.
- Der kleine Spalt zwischen den abgeschmolzenen Teilen beim Einsatz einer Schmelzsicherung kann zur Entstehung eines Lichtbogens führen.

Aufgabenstellung

Deshalb wurde es zur Aufgabe dieser Erfindung gemacht, eine elektrische Sicherung mit einer verkürzten Gesamtauslösezeit zu konstruieren, die einfach herzustellen und vielseitig verwendbar ist. Dies soll eine elektrische Nieder- bzw. Hochspannungssicherung mit einem Brucheinsatz aus einer Memory-Legierung für die Anwendung in der Elektronik und Elektrotechnik in elektrischen Anlagen für ihre lichtbogenlose Ausschaltung bei thermischen Beanspruchungen, Überlast- und Kurzschlussströmen sein, die folgende Vorteile aufweisen muss:

- Senkung der Auslösetemperatur auf $60\div 300^{\circ}\text{C}$ durch ein neues Funktionsprinzip.
- Verhinderung der Lichtbogenentstehung durch die große Geschwindigkeit (*Fluchtgeschwindigkeit*), mit der sich die Bruchteile des Einsatzes nach dem Auslösen der Sicherung bzw. nach dem Bruch des Einsatzes voneinander

entfernen.

- Verkürzung der Gesamtauslösezeit um den Faktor 3 bis 5 durch eine niedrige Auslösetemperatur und durch die große Bruch- bzw. Fluchtgeschwindigkeit.
- Beseitigung der thermischen und mechanischen Beanspruchung, die bei einer Lichtbogenentstehung zur Zerstörung von Sicherungsbauteilen führt.
- Wesentliche Vereinfachung und Verbilligung der Sicherungskonstruktion durch Verzicht auf einen Keramikkörper, auf Dichtungen und auf zusätzlich bzw. getrennt bereitzustellende Kontaktmesser und auf den Kennmelder.
- Verhinderung der Entstehung eines Lichtbogens durch eine wesentlich größere Entfernung der Einsatzbruchteile voneinander nach dem Auslösen der Sicherung, wobei diese maximale Entfernung bis zu 98% des Abstandes zwischen den Kontaktböden bzw. Befestigungsstellen des Einsatzes betragen kann.
- Wesentliche Senkung der Betriebstemperatur bzw. der Erwärmungstemperatur der gesamten elektrischen Anlage.
- Verkleinerung der Stromdichte im Einsatz durch die Vergrößerung des Querschnitts des Einsatzes, was im Gegensatz zu Schmelzsicherungen zu keiner Vergrößerung der Schmelzzeit und zu keiner Entstehung eines stabilen Lichtbogens führt.
- Eine automatische Nachbesserung des elektrischen Kontaktes des Einsatzes an den Befestigungsstellen durch mechanische Selbstanspannen des Memory-Einsatzes beim Erwärmen aufgrund des durch den Einsatz hindurchgehenden Stroms oder der Funkenbildung bei einer Lockerung des Kontaktes.
- Einstellmöglichkeit von Zeit/Strom-Charakteristiken durch eine entsprechende Wahl der Zusammensetzung der Memory-Legierung für den Einsatz, des Querschnitts des Einsatzes, der martensitischen "Rastverformung" des Einsatzes, bei dessen Einbau in den Sicherungskörper und durch Wärmeabfuhrbedingungen.

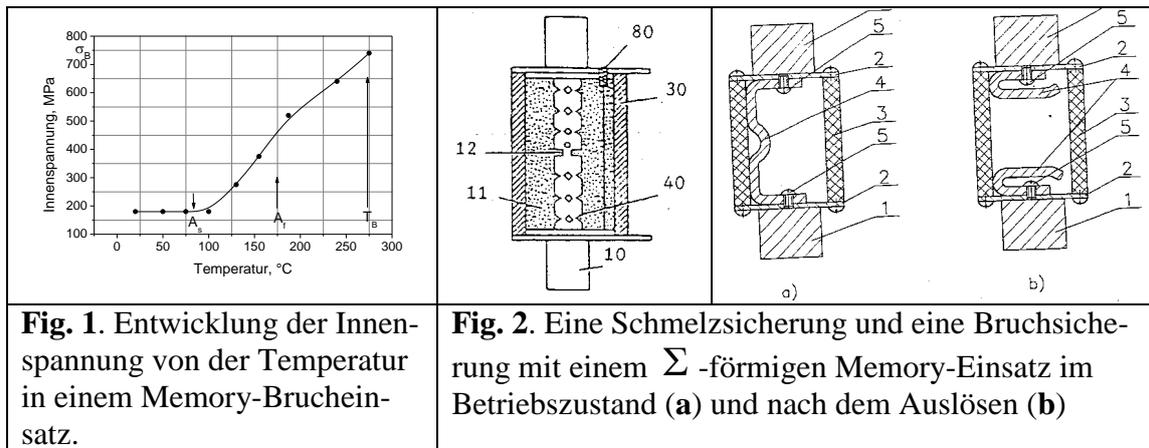
Memory-Legierungen und Eigenschaften

All diese Vorteile sind durch die Verwendung von Cu-Basis-Legierungen mit Memory-Eigenschaften als Material für die Herstellung von Brucheinsätzen in elektrischen Sicherungen erreicht worden [2: V. Prieb, H. G. Steckmann, L. Neganov. *Elektrische Bruchsicherung mit Memory-Einsatz und dafür geeignete Memory-Legierungen. Offenlegungsschrift DE 198 51 311 A1 vom 18.05.2000 bzw. Europäische Patentanmeldung EP 0 999 570 A1 vom 10.05.2000 Patentblatt 2000/19*].

Eine der Memory-Eigenschaften besteht darin, dass sich eine in martensitischem Zustand bei niedrigen Temperaturen verformte Probe aus einer Memory-Legierung bei der Temperaturerhöhung über den Temperaturbereich $A_s \div A_f$ der martensitischen Rückumwandlung hinaus an ihre ursprüngliche Hochtemperaturform erinnert, indem die martensitische Tieftemperaturverformung spontan rückgängig gemacht wird [3: V. Prieb, H.G. Steckmann. *Formgedächtnislegierungen und ihre Anwendungen, Computeranimation, Fa. „1st Memory Alloys GmbH“, 1998*].

Wenn der Rückstellung der martensitischen Verformung irgendeine Kraft entgegensteht, wird eine Gegenkraft von der Memory-Probe entwickelt, um die Rückstellung fortzusetzen. Wenn die Rückstellung der martensitischen Verformung durch eine harte Verklemmung bzw. Befestigung völlig verhindert wird, steigt bei der Erwärmung über den Temperaturbereich der martensitischen Rückumwandlung hinaus die innere Spannung der Memory-Probe bis zur eigenen Bruchgrenze, d.h. die Probe bricht sich selbst. Abbildung 1 zeigt dieses Verhalten durch ein reales auf einem Brucheinsatz experimentell gemessenes $(\sigma - T)$ -Diagramm. Auf den x - und y -Achsen sind entsprechend die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ und die in dem Memory-Brucheinsatz entwickelte Innenspannung in Megapascal

($1\text{MPa} = 10^6 \text{N} \cdot \text{m}^{-2} = 0.1\text{kg} / \text{mm}^2$) aufgetragen.



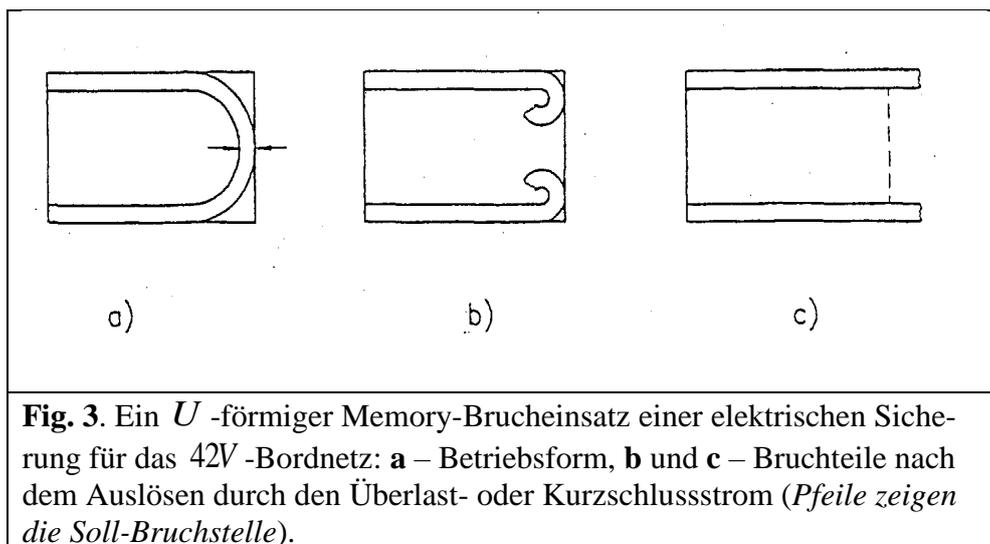
Die Spannung steigt nahezu linear bei der Temperaturerhöhung innerhalb des Temperaturbereiches $A_f < T < T_B$. Bei der Temperatur A_f endet die martensitische Rückumwandlung der unbelasteten Probe. Bei der Bruchtemperatur T_B erreichen die Innenspannungen die Bruchgrenze σ_B des Memory-Materials, sodass der Bruch des hart befestigten Memory-Einsatzes an einer markierten Soll-Bruchstelle erfolgt.

Memory-Einsatz der elektrischen Bruchsicherung

Abbildung 2 (links) zeigt eine NH-Schmelzsicherung nach **DIN 43620** im Schnitt, die aus einem Keramikkörper (30), einem Schmelzeinsatz (12) mit einer Perforierung (40), zwei Kontaktmessern (10), einem Kennmelder (80) und einer Sandfüllung (11) besteht. Abbildungen 2 a und b zeigen eine Bruchsicherung mit einem Memory-Einsatz (4) in einer Σ -Ausführungsform für Nennströme (10 ÷ 300)A und Nennspannungen (5 ÷ 500)V [2]. Der Memory-Einsatz ist an Sicherungsböden durch zwei Schrauben (5) befestigt. Die Sicherung besteht ebenfalls aus einem Körper (3), der aus einem wärmebeständigen Kunststoff gemacht werden kann und keine Sandfüllung sowie keinen Kennmelder enthalten muss, sowie zwei Kontaktmessern (1).

Abbildung 3 zeigt eine für das 42V-Bordnetz besonders geeignete elektrische Bruchsicherung für Nennströme von $(5 \div 50)A$ [2]. Der Einsatz kann mit beiden Enden (*Abb. 3a, links*) als Kontaktmesser, entweder als ein Stecker direkt in eine zweispaltige Dose des elektrischen Bordnetzes eingegliedert, oder aber in einen eigenen Sicherungskörper mit zwei Kontaktmessern eingebaut werden.

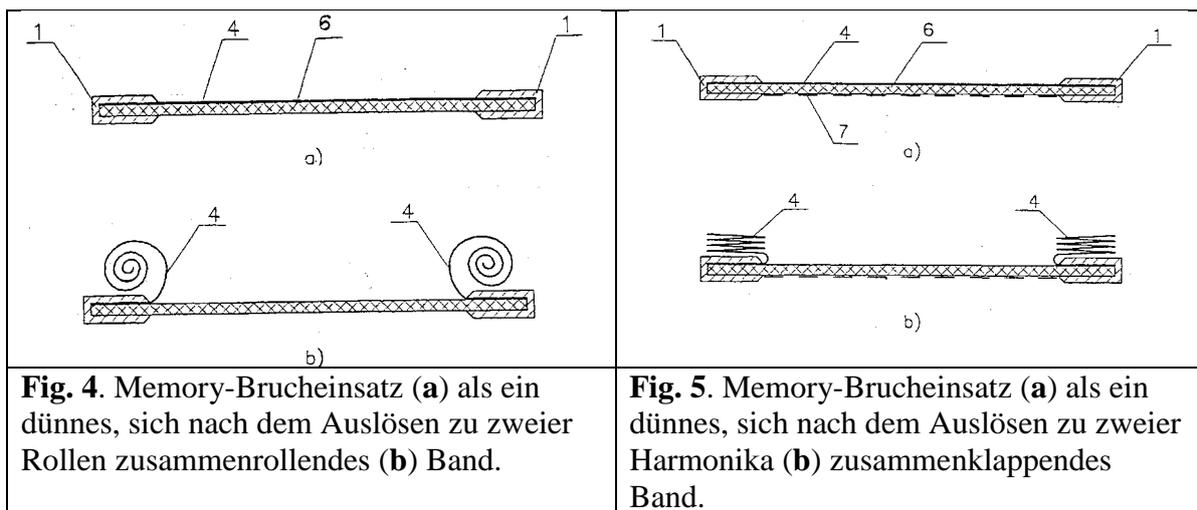
Eine elektrische Bruchsicherung mit dem Memory-Einsatz funktioniert folgendermaßen: Beim Durchgang des Nennstroms wird der Memory-Einsatz bis zu einer Temperatur unter der Bruchtemperatur (T_B) erwärmt. Diese Erwärmung führt zu keiner Steigung der mechanischen Spannungen im Memory-Brucheinsatz, wenn die Einsatztemperatur unter der Starttemperatur A_s der martensitischen Rückumwandlung liegt (*Abb. 1*).



Bei einem andauernden Überlaststrom oder bei einem Kurzschluss wird der Memory-Brucheinsatz in einer einstellbaren Zeit über die Finish-Temperatur A_f der martensitischen Rückumwandlung hinaus bis zur Bruchtemperatur T_B (*Abb. 1*) erwärmt. Hierbei entwickelt sich die mechanische Innenspannung in dem Memory-Brucheinsatz (*Abb. 2 bzw. 3*) bis zur eigenen Bruchgrenze σ_B .

Dies führt zum Auslösen der Sicherung durch den Bruch des Memory-Einsatzes und dementsprechend zum Ausschalten des Überlast- bzw. Kurzschlussstroms. Nach dem Auslösen fliegen die an den Endungen befestigten, Einsatzbruchteile mit einer so großen Geschwindigkeit auseinander und auf eine so große Entfernung voneinander, dass die Lichtbogenentstehung unmöglich ist. Abbildungen 4a, b und 5a, b zeigen andere Ausführungsformen des Memory-Brucheinsatzes [2], die ebenfalls für die Absicherung des 42V-Bordnetzes geeignet sind und auf dem gleichen Funktionsprinzip basieren.

Hier wird ein amorphes Memory-Band (4) auf eine Isolierungsunterlage (6) unter den Kontaktmessern (1) befestigt. Nach dem Auslösen rollen die Bänder zu zweier Rollen (*Abb. 4 b*) bzw. klappen zu zweier Harmonika (*Abb. 5b*) an den



Befestigungsstellen zusammen. Dies führt zu einem noch größeren Abstand zwischen den Bruchteilen, und zwar bis zu 100% des Abstandes zwischen den Befestigungsstellen. Für eine zusätzliche Absicherung gegen die Lichtbogenentstehung kann die Gegenseite der Isolierungsplatte mit einem bekannten Lichtbogen- bzw. Entladungsgefäß (*Abb. 5, 7*) versehen werden.

Automatische Absicherung des elektrischen Kontakts

Der elektrische Kontakt an den Befestigungsstellen (*Abb. 2 a, b, 5*) wird bei allen Einsatzformen dadurch gesichert, dass der Memory-Einsatz durch den Nennstrom bzw. durch die Funken an dem sich gelösten elektrischen Kontakt bis zu einer Temperatur T im Temperaturbereich $A_s < T < A_f$ erwärmt wird. Beim Durchgang des Nennstroms entwickelt sich im Memory-Einsatz eine minimale, für die Absicherung bzw. Nachbesserung des elektrischen Kontaktes notwendige mechanische Innenspannung, d.h. der Einsatz befindet sich in einem leicht angespannten Zustand und sichert dadurch einen zuverlässigen elektrischen Kontakt ab.

Wenn sich der Kontakt doch auf irgendeine Weise lockert, führt es zum Funken und dadurch zum schnellen zusätzlichen Erwärmen des Einsatzes. Der Memory-Einsatz zieht sich durch die Rückstellung seiner Rastverformung (4: *V. Prieb, H. G. Steckmann. Verbundgewebe mit Memory-Metall und Anwendungen hiervon. Offenlegungsschrift DE 195 29 500 A1 vom 13.02.97 bzw. Europäische Patentanmeldung EP 0 761 188 A2 vom 12.03.97 Patentblatt 1997/11*) zusammen, bis der Spalt an der gelösten Kontaktstelle wieder geschlossen ist. Danach wird eine weitere Rückstellung verhindert, so dass ein Anstieg der Innenspannung wieder ermöglicht wird. Auf diese Weise wird der lockere oder lose Kontakt automatisch wieder verfestigt und abgesichert. Diese Methode der automatischen Absicherung von elektrischen Kontakten kann nicht nur in elektrischen Sicherungen, sondern auch an allen anderen Kontaktstellen des Bordnetzes verwendet werden.

Berechnung der Fluchtgeschwindigkeit und der Auslösezeit

Nach dem Bruch des Memory-Einsatzes (*Index E*) wird die in ihm gespeicherte elastische Energie wie bei einer gelösten Feder in kürzester Zeit freigesetzt. Diese

Bruchzeit t_B von ca. $5\mu s$ wird durch die Rissstrecke (*die Einsatzstärke*) und durch die Rissgeschwindigkeit bestimmt. Die Fluchtgeschwindigkeit v_B der Bruchteile des Einsatzes kann folgendermaßen berechnet werden:

$$F_{el} \cdot t_B = m_E \cdot v_B; F_{el} = \sigma_B \cdot S_E; m_E = \rho_E \cdot S_E \cdot L_E; \quad (8.2.1)$$

$$v_B = \frac{\sigma_B \cdot S_E \cdot t_B}{\rho_E \cdot S_E \cdot L_E} = \frac{900 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^2 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}}{9000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,05 \text{ m}} \approx 10 \text{ m/s}, \quad (8.2.2)$$

Wobei F_{el} die elastische Kraft, m_E die Masse des Einsatzes, S_E die Querschnittfläche des Einsatzes, ρ_E die Dichte der Memory-Legierung und L_E die Länge des Einsatzes zwischen den beiden Befestigungsstellen sind. Die maximale Fluchtzeit t_L , während der ein Lichtbogen entstehen kann bzw. gelöscht wird, entspricht der Beschleunigung der Bruchteile von ca. $400g$ (g die *Erdbeschleunigung*) und beträgt:

$$t_L \approx 0,5L_E / v_B \approx 0,0025 \text{ s}, \quad (8.2.3)$$

Die Erwärmungszeit von der Temperatur $T = A_s < A_f$ bis auf die Bruchtemperatur T_B beim Kurzschluss (*unter den adiabatischen Bedingungen – ohne Berücksichtigung der Wärmeabfuhr*) kann wie folgt berechnet werden:

$$I_s^2 \cdot R \cdot t_h = \rho_E \cdot S_E \cdot L_E \cdot c_p^E (T_B - A_s), \quad (8.2.4)$$

wobei $R = R_{20^\circ C} [1 + k_T (T_B)]$ der elektrische Widerstand des Einsatzes bei der Bruchtemperatur, k_T der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands, I_s der Kurzschlussstrom und c_p^E die spezifische Wärmekapazität des Einsatzes sind. Für einen Nennstrom von $100A$ (*ein Strom, der bei Dauerbelastung noch nicht zum Sicherheitsbruch führt*) und bei einem 200-fachen Kurzschlussstrom ergibt sich folgende Erwärmungszeit (*alle Einschätzungen sind für den Memory-*

Einsatz auf der Abbildung 2 gemacht worden):

$$t_h = \frac{\rho_E \cdot S_E \cdot L_E \cdot c_p^E \cdot (T_B - A_s)}{I_K^2 \cdot R_{20^\circ C} \cdot (1 - k_T T)} \approx \frac{0,01 \text{ kg} \cdot 400 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ K}}{4 \cdot 10^8 \text{ A}^2 \cdot 10^{-4} \Omega} \approx 0,01 \text{ s} \quad (8.2.5)$$

Man sieht, dass die Gesamtausschaltzeit sogar bei so einem großen Nennstrom und beim Kurzschluss nicht durch die Fluchtzeit, sondern durch die Erwärmungszeit begrenzt ist und ca. 10ms (8.2.5) beträgt. Bei einem Überlaststrom wird die Gesamtausschaltzeit durch eine noch größere Erwärmungszeit t_B begrenzt, die aus der differentialen Wärmebilanzgleichung zu errechnen ist:

$$\left(c_p^E \cdot m_E + c_p^M \cdot m_M \right) \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \cdot S_{WE} (T - T_M) = I_B^2 \cdot R_{20^\circ C} \left[1 + k_T (T - A_f) \right], \quad (8.2.6)$$

wobei c_p^E und c_p^M spezifische Wärmekapazitäten des Memory-Einsatzes und des Mediums (*Luft bzw. Sicherungskörper bei seinem direkten Kontakt mit dem Einsatz*); m_E und m_M Massen des Memory-Einsatzes und des Mediums, α_{EM} der Wärmeübertragungskoeffizient zwischen dem Einsatz und dem Medium; S_{WE} die Wärmeübertragungsfläche des Einsatzes, T die variable Temperatur des Einsatzes, welche die Bruchtemperatur T_B in einer bestimmten Erwärmungszeit t_h erreichen muss; T_M die Temperatur des Mediums sind.

Steuerung des Nennstroms und der Gesamtausschaltzeit

Die Parameter der elektrischen Sicherung wie der Stromwärmeimpuls – eine für die Kurzschlussabschaltung von elektrischen Schutzorganen wichtige Größe, die als Joule-Integral J [1]:

$$J \equiv I^2 \cdot t = \int_{t_0}^{t_1} i^2 \cdot dt \quad (8.2.7)$$

bezeichnet wird, der Nennstrom I_N , die Nenn- oder Bruchtemperatur T_B und die Gesamtausschaltzeit bzw. die Erwärmungszeit t_h können, wie es aus den vorherigen Berechnungen zu sehen ist, durch die Temperatur A_f (*die Finishtemperatur der martensitischen Rückumwandlung*), durch die Querschnittfläche s_E und die Länge L_E des Memory-Einsatzes (*also durch seine Form*), durch die Bruchtemperatur T_B (*die Zusammensetzung der Memory-Legierung und die Wärmebehandlung*) eingestellt werden. Die Bruchtemperatur hängt von der Bruchgrenze σ_B des Memory-Einsatzes und von dem Steigungskoeffizienten $k_T^\sigma = \frac{d\sigma}{dT}$ der Innenspannung mit der Temperaturerhöhung (**Abb. 1**) ab. Die Erwärmungszeit soll auch lang genug sein, um ein Auslösen oder Brechen des Einsatzes aufgrund des Überlaststroms beim Ein- und Ausschalten zu vermeiden.

Die Bruchgrenze lässt sich durch die Beschichtung des Einsatzes an der Sollbruchstelle mit einer chemisch aktiven Legierung variieren. Der Koeffizient k_T^σ kann durch die martensitische "Rastverformung" beeinflusst werden: je größer die "Rastverformung", desto schneller steigt die Innenspannung mit der Temperatursteigerung. Die "Rastverformung" wird durch die Differenz der Tief- und Hochtemperaturformen des Memory-Einsatzes angegeben. Die Tieftemperaturform entspricht der Einbauform in martensitischem Zustand bei Raumtemperatur, während die Hochtemperaturform der ursprünglichen Herstellungsform in austenitischem Zustand entspricht.

Nach dieser Form strebt der Memory-Einsatz bei Erwärmung bis zur Bruchtemperatur. Diese Form ergibt sich beim Zusammensetzen von beiden Bruchteili-

len des Einsatzes nach dem Auslösen der Bruchsicherung. Die Wärmeübertragungsbedingungen werden außer der Mediumparameter sowohl durch die Form des Einsatzes (*Wärmeübertragungsfläche, Kontaktfläche mit dem Sicherungskörper*) als auch durch die Konstruktion der Sicherung (*Wärmeübertragung durch die Stromkontakte*), des Sicherungskörpers und durch den Kontaktboden bestimmt.

Zeit/Strom-Diagramme und ihre Beeinflussung

Abbildungen 6 a-d zeigen Zeit/Strom-Kennlinien nach **DIN VDE 0636**. Auf den logarithmischen x - und y -Achsen ist die Stromstärke entsprechend in Amper und die Zeit in Sekunden aufgetragen.

Die Zeit/Strom-Kennlinien charakterisieren die entwickelten und untersuchten Bruchsicherungen mit Brucheinsätzen aus Cu -Basis FGL mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bzw. unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen, mit unterschiedlichen Querschnitten, mit unterschiedlichen „Rastverformungen“ und mit unterschiedlichen Perforationskoeffizienten des Sicherungskörpers als Verhältnis der Fläche von Ventilationslöchern zur Gesamtfläche des Sicherungskörpers

Durch all diese Parameter wird folgendes beeinflusst:

- Erhöhung der Temperatur A_f durch Änderung der Zusammensetzung der Memory-Legierung und die Wärmebehandlung des Einsatzes.
- Vergrößerung des Querschnitts des Einsatzes.
- Minderung der martensitischen „Rastverformung“.
- Vergrößerung des Perforationskoeffizienten des Sicherungskörpers (**Abb. 2**) führt zur Verschiebung der Zeit/Strom-Kennlinien nach rechts zu höheren Stromwerten.

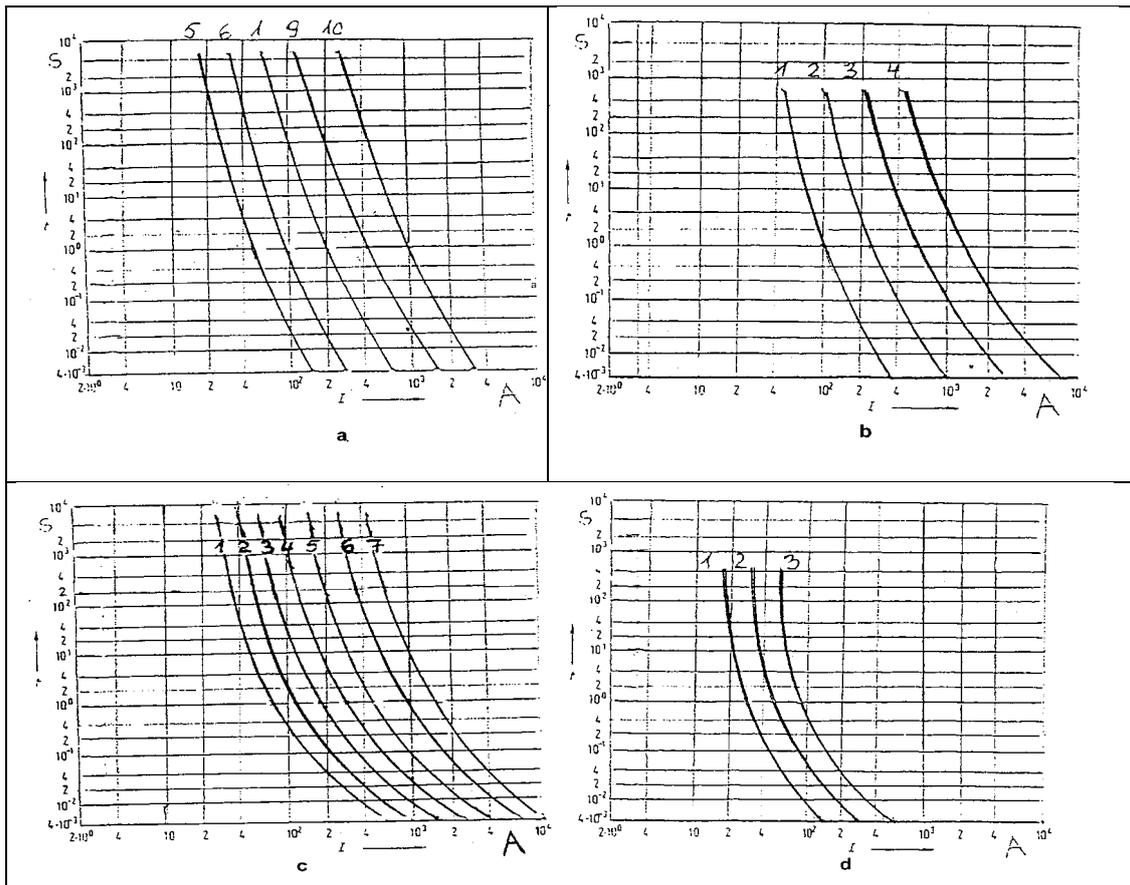


Fig. 6. Experimentelle Zeit/Strom-Kennlinien für die Σ -förmigen Memory-Einsätze in der Bruchsicherung (**Fig. 2 b, c**): **a** - mit einem Querschnitt von 4mm^2 aus Memory-Legierungen mit unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen A_f (A_f steigt von links nach rechts); **b** - aus derselben Memory-Legierung, mit dem gleichen Querschnitt von 3mm^2 , aber mit unterschiedlichen martensitischen "Rastverformungen": 1 - 8%, 2 - 5%, 3 - 3%, 4 - 1%; **c** - aus derselben Memory-Legierung, mit der gleichen „Rastverformung“, aber mit unterschiedlichen Querschnitten (mm^2): 1 - 5.0, 2 - 5.5, 3 - 6.0, 4 - 6.5, 5 - 7.0, 6 - 7.5, 7 - 8.0; **d** - aus derselben Memory-Legierung, mit dem gleichen Querschnitt von 2mm^2 , aber mit unterschiedlichen Perforationskoeffizienten des Sicherungskörpers: 1 - 10%, 2 - 20%, 3 - 30%.

Es ist aus diesen Diagrammen (**Abb. 6**) zu ersehen, wie die Sicherungscharakteristiken einzustellen sind.

Neue Cu-Basis Memory-Legierungen für die elektrischen Bruchsicherungen

Die Memory-Legierungen für die Brucheinsätze müssen strengen Anforderungen entsprechen und folgende Eigenschaften aufweisen:

- einen hohen elektrischen Leitwert

- Beständigkeit gegenüber den Temperatur- bzw. Umwandlungszyklen
- Korrosionsbeständigkeit
- Wärmebeständigkeit bzw. Alterungsbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen in Bezug sowohl auf elektrische, als auch auf Memory-Eigenschaften
- Ermüdungsbeständigkeit
- Beständigkeit gegenüber der Einwirkung eines Lichtbogenplasmas und
- eine stabile, auf Überlast- bzw. Kurzschlussströme bezogene, durch die Umwandlungstemperaturen angegebene Bruchtemperatur.

Die bekannten auf der Cu-Basis Memory-Legierungen erfüllen diese Voraussetzungen nicht (Siehe z.B. [5: "*Proc. of the Int. Conf. on the Mart. Transformation ICOMAT 95, Lausanne, Switzerland, August 20-25, 1995*", Part II, Edit by R. Gothard and J. Van Humbeeck - in *J. de Physique IV, Vol. 5, Colloque C8, Suppl. au J. de Physique III, n°12, 1995*]).

Um das Problem zu lösen sind zwei neue Cu-Basis Mehrkomponenten-Memory-Legierungen mit bis auf 215°C erhöhten Umwandlungstemperaturen, einer erhöhten Alterungs- und Wärmebeständigkeit bis zur Temperaturen von 600°C und einer erhöhten Beständigkeit gegen Temperatur- bzw. Umwandlungszyklen entwickelt und hergestellt worden. Diese Legierungen weisen folgende physikalische und technologische Eigenschaften (*Austenit*→*Martensit*) auf:

Dichte, kg/m ³	8250÷8900
Spezifische Wärmeleitfähigkeit, W/m·K	80÷120
Spezifischer elektrischer Widerstand (20°C), μΩ·m	0,010÷0,030
Temperaturkoeffizient des spezifischen elektrischen Widerstands (20-100°C), K ⁻¹	0,00032÷0,00073
Schmelztemperatur, °C	1050÷1090

Zusammenfassung

Eine elektrische Nieder- bzw. Hochspannungssicherung vereinfachter Konstruktion mit einer automatischen Absicherung der Stromkontakte, einem Bruch-einsatz aus einer neuen Cu-Basis Memory-Legierung für die Anwendung in der Elektronik und Elektrotechnik in elektrischen Anlagen, insbesondere in der Automobilindustrie, im 42V-Gleichstrombordnetz für lichtbogenlose Ausschaltung bei niedrigen Auslösetemperaturen und verkürzten Auslösezeiten, bei thermischen Beanspruchungen durch Überlast- und Kurzschlussströme, ist entwickelt, untersucht, überprüft und bereitgestellt worden.

8.3 Deutsche Patentanmeldung: „Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde aus Elastomeren und FGL sowie Design-Komponenten hiervon“

DE 10 2010 019 909 A1.

Anmeldetag: 04.05.2010, Offenlegungstag: 10.11.2011.

Anmelder, Erfinder und Patentinhaber: Dr. V. Prieb

Kurzfassung:

Objekt der Erfindung (basiert auf dem wiederkehrenden Memory-Effekt ohne Bias-Element):

Die Erfindung betrifft eine Kombination von Elastomeren (*Polymere, Silikone, Gummi etc.*) mit Memory- bzw. Formgedächtnislegierungen entweder als neue Verbundwerkstoffe aus der Elastomeren-Matrix (1) mit den darin eingebetteten Memory-Elementen (2) oder als neue aus den Elastomeren-Teilen (1) und den Memory-Elementen (2) mechanisch zusammengesetzte Werkstoffverbunde zur Herstellung von industriellen Produkten oder Kunstobjekten mit beweglichen Design-Komponenten, welche komplexe und wiederkehrende Formänderungen bei Temperaturveränderungen ihrer Umgebung oder ihrer Memory-Elemente und dadurch das Aussehen dieser Objekte dynamisch beeinflussen. Wird so eine Design-Komponente an eigene Stromquelle angeschlossen, ermöglicht dies periodische oder komplexe nach ihrer Größe und Dauer gesteuerte Formänderungen.

Anwendungsbereiche:

Kunst, Industriedesign, Autoindustrie (*Autoreifen mit veränderbarem Profil*).

Stand der Technik.

Es sind verschiedene Aktuatoren mit aktiven Memory-Elementen in einer mechanischen Kombination mit passiven elastischen Bias-Metallelementen bekannt. Ihrem Funktionsprinzip liegt eine Formänderung eines Memory-Elements bei seiner Erwärmung durch elektrischen Strom zugrunde, die in Translations- oder Rotationsbewegungen übersetzt wird, wobei die Rückkehr zur Tieftemperaturform des aktiven Memory-Elements durch die elastische Kraft des Bias-Metallelements erzwungen wird.

In deutschem Patent DE 100 30 025 A1 ist eine Vorrichtung zur Positionierung eines Stellelements vorgelegt, die ein reversibel dehnbares und kontrahierbares

elektromechanisches Element aus einer Memory-Legierung enthält, dessen Hinbewegung durch den elektrischen Strom mit steuerbarer Stromstärke und dessen Rückbewegung durch die elastische Kraft einer Gegenfeder beim ausgeschalteten Strom initiiert werden.

In deutschem Gebrauchsmuster DE 201 14 702.5 ist ein Temperaturregelventil für Heiz- bzw. Kühlsysteme zur Regelung der Durchflusstemperatur des flüssigen oder gasförmigen Heiz- bzw. Kühlmittels durch die Steuerung des Durchfluss-Querschnittes und somit der Durchflussmenge mit Hilfe einer thermoempfindlichen Membran aus einer Memory-Legierung oder Memory-Membran, die den Durchfluss durch ihre temperaturabhängigen Formänderungen zwischen zwei Positionen "Auf" und "Zu" reversibel beeinflusst. Die sich wiederholende reversible Formänderung der Memory-Membran wird in verschiedenen Ausführungen des Ventils entweder durch die Zweiweg-Memoryeffekt oder durch die Gegenwirkung einer Metallfeder gewährleistet.

In deutschem Gebrauchsmuster DE 202 01 578.5 wird die Wiederherstellung der Tieftemperaturform bzw. der martensitischen Rastverformung eines abgekühlten Memory-Elements durch die Rückstellungskraft eines anderen aktiven dem ersten entgegengesetzten Memory-Elements bewirkt, was die Arbeitszyklen solchen zusammengesetzten Memory-Aktuators zeitlich symmetrisieren und besser steuern lässt.

Andererseits sind Anwendungen von leichtformbaren, bei Temperaturen über ihrer Glasatemperatur elastischen, durch Einwirkung von diversen Weichmachern leichtformbaren und durch Polymerisation in verschiedenen Verfahren zu verfestigenden Elastomeren für die Fertigung von verschiedenen Produkten des industriellen oder medizinischen Bedarfs bekannt: Dichtungen, Reifen, Ansätze und Bekleidung von diversen Teilen, Verhütungsmittel usw. [1: O. Schwarz, H. Schirber,

N. Schlör. Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere. Ebeling (Hrsg.), Vogel Fachbuch, 2007, 304 S.; 2: Rubber parts & rubber-metal-parts. Rubber home of cofermin chemicals. Essen, Germany: <http://www.rubber-products.org>]; Implantate einschließlich Brustsilikonimplantate, Zahnimplantate und -prothesen, Abformmassen usw. [3: K. Eichner, H.F. Kappert. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Stuttgart, 2006].

Elastomere sind amorphe Werkstoffe, für welche das gummielastische Verhalten bei Raumtemperatur charakteristisch ist, d.h. ihr Glasübergangstemperaturbereich bei sehr tiefen Temperaturen (*zwischen* -130°C und -70°C) liegt. Unter gummielastischem Verhalten versteht man die Fähigkeit eines Stoffes, sich unter Einwirkung einer Außenkraft stark (bis 400%) – ohne zu reißen – zu verformen und diese Verformung nach Wegnehmen der einwirkenden Kraft vollständig zurückzustellen. Zu Elastomeren zählen vor allem sowie Naturkautschuk als auch Synthesekautschuk (*Polymere einschließlich Silikone*). Die Waren aus Elastomeren werden vorwiegend in Guss-, Spritzguss-, Press-, Schleuder- und Schaumverfahren hergestellt.

Es sind auch Elastomeren-Metall-Verbindungen für Vibrationsdämpfung und Geräuschkämpfung bekannt, in denen allerdings nur konventionelle, also nicht Memory- bzw. Formgedächtnislegierungen in Elastomere eingebettet werden. Aus dem Stand der Technik sind einige Kombinationen von Polymeren und Memory- bzw. Formgedächtnislegierungen sowohl in unbeweglichen als auch in beweglichen Konstruktionen bekannt.

In US Patent 5614305 ist ein Polymer-Formgedächtnislegierung-Verbund dargestellt, in dem mehrere Formgedächtnislegierung-Faser in eine Polymermatrix eingebettet werden, welche eine Stoßeinwirkung durch die stressinduzierte mar-

tensitische Umwandlung dämpfen und dadurch die Polymermatrix vor der Zerstörung schützen. Also, in dieser Anwendung werden Memory-Elemente des Verbundwerkstoffes nicht als aktive Bewegungselemente, sondern als passive Dämpfungselemente benutzt.

In deutschem Patent DE 19529500 C2 handelt es sich um ein Verbundgewebe mit Memory-Elementen, welches aus zwei flachen Schichten aus einem konventionellen elastischen Polymerstoffgewebe und den zwischen diesen Schichten nach der Art eines Sandwich eingearbeiteten mäanderförmigen Memory-Drähten besteht und für die Behandlung von Anschwellungen und Ödemen an menschlichem Körper verwendbar ist. Reversible periodische Formänderungen der Memory-Mäander und somit des ganzen Gewebes in den aus diesem Verbundgewebe hergestellten Massagevorrichtungen werden sowohl durch die Zweiweg-Memoryeffekt als auch durch die Gegenkraft der während der durch den elektrischen Strom hervorgerufenen Erwärmungsphase zusammengepressten Anschwellung des menschlichen Körpers beim Abkühlen dieser Memory-Mäander erzeugt. Die elastische Kraft der Stoffschichten ist dabei schwach und wirkt gegen die Rückstellung der Tieftemperaturform. Das Stoffgewebe dient einzig und allein der Einheitlichkeit des ganzen Verbundgewebes und der Gewährleistung von großen Längeänderungen des Gewebes durch die Längeänderungen von Memory-Mäandern, während die Rückkehr der Memory-Mäander zu ihrer Tieftemperaturform (*ausgedehnt*) durch den Druck der Anschwellung des menschlichen Körpers erfolgt.

Ein selbstangetriebenes Rad als Roboter aus mehreren in einen ringförmigen elastischen Polymerriemen als Radspeichen eingebauten Memory-Drähten wird vorgeschlagen [4: Will Knight in „New Scientist“ vom 30.06.2004], in dem die martensitische Rastverformung von einzelnen aktiven Memory-Drähten im Tieftemperaturzustand durch die elastische Kraft des Rohres wiederhergestellt wird.

Hier wird zwar die elastische Kraft des Polymerriemens als eines Konstruktionsteils mit eigener Funktion – Reife des Rades – benutzt, aber die ganze Konstruktion ist zu eigenartig und die Riemenform des Polymerteils viel zu einfach für die Verwendung als Bauteil oder Antrieb in anderen Anlagen oder Designprodukten.

Eine derartige Kombination von Elastomeren und Memory-Legierungen ist von L. Grenacher und den anderen beschrieben [5: L. Grenacher und andere. Experimentelle Erprobung eines neuen Spulendesigns zur endoluminalen MRT, Experimentelle Radiologie 177 (2005) 986], aber die Silikonhülle um die Spule aus einem Nitinol-Draht mit Memory-Eigenschaften dient nur als biokompatibler Schutz des Körperinneren vom Kontakt mit der Memory-Legierung.

In europäischem Patent EP 1 278 958 B1 wird eine Kombination aus einer auf *Mo*-Substrat aufgetragene Formgedächtnislegierung-Schicht und einer diese umhüllenden Polymerschicht als ein Mikrosystem-Aktuator dargelegt, in der die Wiederherstellung der martensitischen Rastverformung allerdings durch die elastische Kraft des *Mo*-Substrats erfolgt, während die Polymerschicht aus einem Thermoplast die Hochtemperaturform der Konstruktion beim Abkühlen unter die Glasstemperatur fixieren soll und die Wiederherstellung deren Tieftemperaturform durch das *Mo*-Substrat erst beim nachfolgenden Wiedererwärmen über die Glasstemperatur in den elastischen Bereich des Thermoplasts ermöglicht. Also, auch in dieser sehr spezifischen und nicht nachvollziehbar komplizierten Anwendung wird die Elastizität von Polymeren nicht benutzt, sondern dasselbe Bias-Prinzip angewendet.

Polymere wie Elastomere, welche sich in ihrem erweichten Zustand leicht zu x-beliebigen Design-Formen bearbeiten lassen und in ihrem gehärteten polymerisierten Zustand hohe Elastizität aufweisen, finden als aktive Konstruktions-Designkomponenten in Kombination mit Formgedächtnislegierungselementen oder Memory-Elementen weder in Verbundwerkstoffen noch in Werkstoffverbunden

bisher keine Anwendung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue vielseitig anwendbare Verbundwerkstoffe bzw. Werkstoffverbunde mit neuen mechanischen Eigenschaften aus Elastomeren, wie z.B. Silikon oder Gummi und Memory-Legierungen darzulegen, welche aktive, bewegliche industrielle oder Kunstdesign-Komponenten mit großen Bewegungsamplituden ohne zusätzliche Bias-Elemente herstellen lassen, die ihre Designform entweder passiv durch die Temperaturveränderung ihrer Umgebung ändern oder sich durch den elektrischen Strom aktiv steuern lassen und ihre Profile dabei auf eine vorgegebene Weise ändern.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt erfindungsgemäß durch die Merkmale der unabhängigen Patenthauptansprüche 1 und 2. Die vorteilhaften Ausführungsformen und zweckmäßigen Weiterbildungen der Erfindung sind in Unteransprüchen 3 bis 8 beschrieben.

Das vorteilhafte erfindungsgemäße Verbinden nach Anspruch 1 von Elastomeren als einer Elastomeren-Matrix (1) mit Memory-Legierungen als mehreren in die Elastomeren-Matrix (1) eingebetteten Memory-Elementen (2) ergibt neue Verbundwerkstoffe für die Herstellung von industriellen und Kunstdesign-Produkten bzw. Design-Komponenten, welche ihre Form bzw. ihr Profil bei der Temperaturveränderung ihrer Umgebung oder ihrer Memory-Elemente (2) durch Ein- und Ausschalten des elektrischen Stroms im an diese angeschlossenen Stromkreis unter der entgegengesetzten Wirkung der pseudoelastischen Kraft der in die Elastomeren-Matrix (1) eingebetteten Memory-Elemente (2) und der elastischen Kraft der Elastomeren-Matrix (1) mehrfach und wiederkehrend ändern.

Das vorteilhafte erfindungsgemäße mechanische Zusammensetzen nach Anspruch 2 der Elastomeren-Teile (1) und der Memory-Elemente (2) ergibt neue Werkstoffverbunde für die Herstellung von industriellen und Kunstdesign-Produkten, welche ihre Form bzw. ihr Profil mit der Temperaturveränderung ihrer

Umgebung oder ihrer Memory-Elemente (2) durch Ein- und Ausschalten des elektrischen Stroms im an diese angeschlossenen Stromkreis unter der entgegengesetzten Wirkung der pseudoelastischen Kraft der mit dem Elastomeren-Teilen (1) mechanisch zusammengesetzten Memory-Elemente (2) und der elastischen Kraft der Elastomeren-Teile (1) ebenso wie im Anspruch 1 mehrfach und wiederkehrend ändern.

Das vorteilhafte erfindungsgemäße Einbetten nach Anspruch 3 der Memory-Elemente (2) in die Elastomeren-Matrix (1) in einem konventionellen Spritzgussverfahren erleichtert die Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes und gewährleistet seine Funktionalität als einer Einheit während der Änderungen zwischen den Soll-Tieftemperatur- und Soll-Hochtemperaturformen bei Temperaturveränderungen der Umgebung bzw. der Memory-Elemente (2) und ergibt neue vielseitig anwendbare Verbundwerkstoffe mit neuen mechanischen Eigenschaften. Durch die martensitische Verformung der Memory-Elemente (2) in ihrem „weichen“ martensitischen Zustand bei der Raumtemperatur zu ihrer Soll-Tieftemperaturform wird die Form von Memory-Elementen (2) der Designform der Elastomeren-Matrix (1) angepasst. Zu dieser Designform bzw. zu dieser Soll-Tieftemperaturform kehren die Memory-Elemente (2) bei ihrem Abkühlen unter der elastischen Kraft der Elastomeren-Matrix (1) zurück.

Das vorteilhafte erfindungsgemäße Polymerisieren nach Anspruch 4 der Elastomeren-Matrix (1) mit den in diese eingebetteten Memory-Elementen (2) in ihrer Designform in einem Selbst- oder Kalthärtungsverfahren bzw. in einem Vulkanisationsverfahren bei Temperaturen tiefer als die Starttemperatur der martensitischen Rückumwandlung (A_s) der Memory-Elemente (2) verhindert Entwicklung der pseudoelastischen Kraft der Memory-Elemente (2) während des Polyme-

risierungsverfahrens und gewährt dadurch die Erhaltung der Tieftemperatur- Designform sowie die Einheitlichkeit der Elastomeren-Matrix (1) mit den Memory-Teilen (2) als eines Verbundwerkstoffes.

Durch das vorteilhafte erfindungsgemäße Formen und Polymerisieren nach Anspruch 5 in einem konventionellen Spritzgussverfahren werden die Elastomeren-Teile (1) in ihrer Designform hergestellt, welche diese durch ihre Elastizität beim Abkühlen der Memory-Elemente (2) unter die Starttemperatur der martensitischen Hinumwandlung (M_s) anstreben sollen.

Das vorteilhafte erfindungsgemäße mechanische Zusammensetzen nach Anspruch 6 der nach Anspruch 5 gebildeten Elastomeren-Teile (1) mit den Memory-Elementen (2) in ihrer durch die martensitische Verformung der Designform der Elastomeren-Teile (1) angepassten Soll-Tieftemperaturform zu einer einheitlichen Design-Konstruktion ergibt neue vielseitig anwendbare Werkstoffverbunde mit neuen mechanischen Eigenschaften, welche ihre Designform bei Temperaturveränderungen der Umgebung bzw. der Memory-Elemente (2) zwischen zwei ihnen vorgegebenen Soll-Formen wechseln. Dabei wird die Soll-Hochtemperaturform der Memory-Elemente (2) durch ihre Wärmebehandlung bei 800°C in einem die bei der Raumtemperatur vorgegebene Soll-Hochtemperaturform festhaltenden und die Rückstellung dieser Form verhindernden Gerüst eingeprägt. Bei dieser Wärmebehandlung verwandelt sich die martensitische bei der Raumtemperatur vorgegebene Verformung in die plastische Verformung. Beim Erwärmen der Memory-Elemente (2) streben diese nach dieser Soll-Hochtemperaturform durch das Entwickeln der pseudoelastischen gegen die elastische Kraft der Elastomeren-Teile (1) wirkenden Rückstellungskraft.

Durch den vorteilhaften erfindungsgemäßen Ein- bzw. Anbau nach Anspruch 7 der Design-Komponenten aus den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffen

bzw. Werkstoffverbunden in verschiedene Leucht- bzw. Heiz- und Wärmeanlagen werden reversible Bewegungen durch die beim Erwärmen direkt durch die Wärme der Anlage nach deren Einschalten entstehende und die elastische Kraft der Elastomeren-Matrix (1) bzw. der Elastomeren-Teile (1) übersteigende pseudoelastische Kraft der Memory-Elemente (2) sowie durch die elastische die beim Abkühlen nach dem Ausschalten der Anlage nachlassende pseudoelastische Kraft der Memory-Elemente (2) übersteigende Kraft der Elastomeren-Matrix (1) bzw. der Elastomeren-Teile (1) erzeugt werden, welche diese Design-Komponenten als Indikatoren oder Aktuatoren können verwenden lassen.

Durch das vorteilhafte erfindungsgemäße Anschließen nach Anspruch 8 der Memory-Elemente (2) durch elektrische Kontakte an ihren Endungen an eine Stromquelle werden gezielte durch das Ein- und Ausschalten des elektrischen Stroms gesteuerte periodische Formänderungen der Design-Komponenten aus den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden ermöglicht.

Das ringförmige Einbetten nach Anspruch 9 von mehreren durch ihre martensitische Dehnung bei der Raumtemperatur verformten Memory-Elementen (2) ins Reifengummi als Gummi-Matrix (1) zwischen dem Stahlgürtel und der Lauffläche, welche in der Mitte das Sommerreifenprofil, beiderseitig ein Winterreifenprofil und ebenfalls beiderseitig, an den äußersten Rändern um den Reifen herum, mehrere Stahlstifte als Dornen aufweist, ergibt eine neue Art von adaptiven Hightech-Autoreifen, die in einem Normalfall das Sommerprofil die Verbindung mit trockenem Untergrund herstellen, während sich das Winterprofil und die Dornen seitlich ohne Kontakt zur Fahrbahn befinden.

Durch das Erwärmen nach Anspruch 10 der in die Gummi-Matrix (1) der adaptiven Autoreifen ringförmig eingebetteten Memory-Elemente (2) durch den am Steuerbrett im Auto gesteuerten elektrischen Strom entsteht der gleichmäßige

Druck durch die pseudoelastische Kraft der Memory-Elemente (2) auf den Stahlgürtel der Autoreifen in ihrem ganzen Umfang und das Sommerprofil wird bei einer wetterbedingten Verschlechterung seiner Haftung mit der Fahrbahn eingedrückt, sodass erst das Winterprofil und dann beim weiteren Erwärmen der Memory-Elemente (2) und Vergrößern deren pseudoelastischen Kraft die Stahlstifte als Dornen aus ihrer seitlichen Lage in Kontakt mit der Fahrbahn befördert werden und somit die Haftung der Reifen mit der Fahrbahn bei deren Vereisung erheblich erhöhen. Die vom Steuerbrett des Autos gesteuerte elektrische Verbindung zwischen dem Autogenerator und den Memory-Elementen (2) in der Gummi-Matrix (1) der Autoreifen kann dabei durch die mit elektrischen, durch elektrische Leitungen in den Achsen und entsprechende, z.B. in deutschem Patent DE102008001361 A1 vom 05.11.2009 beschriebenen Schleifkontakte zu dem Autogenerator angeschlossenen Kontakten in den Metallfelgenhörnen verbundenen Stahldrähte bzw. die Leitungsdrähte der beiden Wülste hergestellt werden.

Weitere Einzelheiten, Ausführungsformen, Merkmale und Vorteile der vorgelegten Erfindung sind aus den Zeichnungen und aus der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen.

Es zeigen:

Fig. 1 schematische Darstellung der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen unter einer konstanten Last und deren durch die charakteristischen Umwandlungstemperaturen bezeichnete Hysterese, wobei ε die beim Abkühlen und Erwärmen über den Temperaturbereich der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen unter einer konstanten Last entwickelte und reversibel zurückgestellte martensitische Verformung, M_s und M_f die Start- und Finishtemperaturen der martensitischen Hinumwandlung, A_s und A_f die Start- und Finishtemperaturen der martensitischen Rückumwandlung sind.

Fig. 2 schematische Darstellung der relativen Veränderung der pseudoelastischen Spannung eines festgeklemmten Memory-Elements sowie der elastischen Spannung eines Elastomeren-Teils bei Veränderungen ihrer Temperatur, wobei $\sigma_{El}(T_c)$, $\sigma_{El}(T_h)$, $\sigma_{ME}(T_c)$ und $\sigma_{ME}(T_h)$ entsprechende Spannungswerte für

Elastomeren (*El*) und Memory-Elemente (*ME*) bei ihrem Aufheizen (*h*) und Abkühlen (*c*) sind.

Fig. 3 Entwicklung der pseudoelastischen Spannung eines mit 180MPa vorbelasteten realen Memory-Elements aus einer *Cu*-Basis Memory-Legierung bei Veränderungen seiner Temperatur über den Temperaturbereich der martensitischen Hin- und Rückumwandlungen, wobei T_B und σ_B die Temperatur (*Bruchtemperatur*) und Spannung (*Bruchspannung*) sind, bei denen sich ein Memory-Element während seiner Erwärmung im festgeklemmten Zustand selbst bricht

Fig. 4 a, b eine Design-Lampe bzw. eine Design-Komponente aus dem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff: (**a**) – aus einer durchsichtigen oder farbigen Silikon-Matrix (1) und mehreren Memory-Elementen (2), die bei ihrer Erwärmung durch eine Wärmequelle (*Glühbirne (3) oder geheizte Metallboden (3)*) die ursprüngliche Designform der Lampe auf eine komplizierte, von der Platzierung der Memory-Elemente (2) in der Elastomeren-Matrix (1) abhängige Weise (**b**) verändern.

Fig. 5 a, b eine Design-Komponente bzw. ein Design-Wärmeindikator aus dem erfindungsgemäßen Werkstoffverbund – einer Silikon-Matrix (1) und einem Memory-Element (2), welches bei seiner Erwärmung durch eine Wärmequelle (*Heizkörper im Kontakt mit dem Metallboden (3) des Design-Indikators*) die ursprüngliche Designform (**a**) – eine Kugel z.B. – zu einer anderen Designform (**b**) – „Kerze“ z.B. – durch die Wirkung seiner pseudoelastischen Kraft verändert.

Fig. 6 a, b, c einen Design-Autoreifen aus dem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff (**a**) – einer Gummi-Matrix (1) und mehreren Memory-Elementen (2), welche bei ihrer Erwärmung durch den am Kontaktstelle zwischen beiden Wülsten 7 und den Felgehörnen 8 zugeführten elektrischen Strom die ursprüngliche runde Designform des Gummi-Reifen so verflachen, dass sich die mit der Fahrbahn kontaktierende Lauffläche des Autoreifens vom Sommerprofil 4 (**a**) zunächst zum Sommer-Winterprofil 5 (**b**) und schließlich, in einem Extremfall, zum Sommer-Winter-Dornenprofil 6 (**c**) verkompliziert und die Haftung des Autoreifens mit der Fahrbahn dadurch erheblich steigern lässt.

Fig. 7 a, b ein aus einer Walzplatte (**a**) ausgeschnittenes Memory-Element (2) für den erfindungsgemäßen in Fig. 5 dargestellten Werkstoffverbund, welchem seine konische Spiralform durch die Wärmebehandlung in einem diese Soll-Hochtemperaturform (**b**) festhaltenden Gerüst eingeprägt wird.

Werkstücke aus Formgedächtnislegierungen (*Memory-Legierungen*) besitzen die Eigenschaft, ihre Geometrie zwischen einer ursprünglichen, z.B. durch ihre Herstellung (*Drahtziehen, Walzen usw.*) vorgegebenen Hochtemperaturform und

einer durch die martensitische Verformung bei Tieftemperaturen veränderten Tieftemperaturform bei Temperaturveränderungen zu wechseln, d.h. sich an ihre ursprüngliche Hochtemperaturform bzw. an ihre veränderte Tieftemperaturform zu erinnern und diese bei zyklischen Temperaturveränderungen reversibel wiederherzustellen.

Dieser Eigenschaft liegen sogenannte thermoelastische martensitische Umwandlungen, also durch kooperative Verschiebung von mehreren Atomebenen stattfindende Veränderung des Kristallgitters zugrunde. Beim Abkühlen findet in einem Temperaturbereich $M_s \div M_f$ – Start- (s) und Finishtemperaturen (f) – die Hinumwandlung (**Fig. 1**) der Hochtemperaturphase „Austenit“ in die Tieftemperaturphase „Martensit“ statt. Die Rückumwandlung des Martensits in den Austenit findet dementsprechend beim Erwärmen in einem charakteristischen Temperaturbereich $A_s \div A_f$ statt. Der gesamte Umwandlungs- bzw. Formänderungstemperaturintervall $M_f \div A_f$ kann je nach der Legierungszusammensetzung von zehn bis zu Hunderten Grad betragen und zwischen -200°C und $+400^\circ\text{C}$ liegen.

Die spontane reversible Formänderung eines Memory-Elements zwischen seinen Tief- und Hochtemperaturformen ohne Einwirkung einer Außenkraft und nur durch Temperaturveränderungen ist allerdings nur durch ein entsprechendes thermomechanisches Training zum Zweiweg-Memoryeffekt möglich. Die Größe des Zweiweg-Memoryeffekts ist auf ca. 2% eingeschränkt, wobei ein Memory-Element nicht im Stande ist, die Arbeit gegen eine Außenkraft zu leisten.

Der Einweg-Memoryeffekt besteht dagegen darin, dass ein Memory-Element seine martensitische Tieftemperaturverformung, z.B. durch die Dehnung

$\varepsilon_M = \frac{\Delta L}{L_0}$ bis zu 8% bei seinem Erwärmen über die A_f -Temperatur komplett zu-

rückstellt und zu seiner Soll-Hochtemperaturform wiederfindet. Wird diese Rückstellung durch eine Außenkraft F^{ext} verhindert, leistet das Memory-Element (ME) mit einem Querschnitt S_{ME} und einer Ausgangslänge L_0 entsprechende Arbeit $A_{ME} = F^{ext} \cdot \Delta L = \sigma_{ME} \cdot \varepsilon_M \cdot S_{ME} \cdot L_0$.

Für die vollständige Rückkehr zur seiner Tieftemperaturform bei der Abkühlung muss dann eine in die entgegengesetzte Richtung wirkende Außenkraft an das Memory-Element einwirken, die bei technischen Anwendungen von Memory-Legierungen als sogenannten Memory-Aktuatoren durch die elastischen auf Memory-Elemente wirkenden Bias-Elemente, wie z.B. Stahlfeder angebracht wird.

Die für die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe nach Anspruch 1 bzw. Werkstoffverbunde nach Anspruch 2 geeignete Lösung nutzt den Formgedächtniseffekt oder Shape-Memory-Effekt (**Fig. 1**) sowie den mit ihm verbundenen Krafteffekt (**Fig. 2**) der Memory-Elemente und die elastische entgegengewirkende Kraft (*Spannung*) der Elastomeren-Matrix (**Fig. 4 und Fig. 6**) bzw. des Elastomeren-Teils (**Fig. 5**). So können reversible Bewegungen mit bestimmten Frequenzen und Amplituden nur durch wechselnde Erwärmung und Abkühlung der Memory-Elemente ohne spezielle Bias-Elemente realisiert werden.

Das vorteilhafte Verbinden der pseudoelastischen Kraft der mechanischen bzw. elektromechanischen Memory-Elemente (2) in einem Gegenverhältnis mit der elastischen Kraft der Elastomeren-Matrix (1) bzw. der Elastomeren-Teile (1) gewährleistet die Rückstellung der martensitischen Verformung der Memory-Elemente (*die Rückkehr zu ihrer Soll-Hochtemperaturform*), wenn ihre pseudoelastische Kraft (*bzw. Spannung*) bei ihrem Erwärmen die elastische Kraft (*bzw. Spannung*) der Elastomeren-Matrix (1) bzw. der Elastomeren-Teile (1) übersteigt (**Fig. 2, Aufheizen**) und die Wiederherstellung der martensitischen Verformung (*die*

Rückkehr zu ihrer Soll-Tieftemperaturform) durch die elastische Rückstellungskraft der Elastomeren-Matrix (1) bzw. der Elastomeren-Teile (1), wenn diese die pseudoelastische Kraft (bzw. Spannung) der Memory-Elemente während ihres Abkühlens übersteigt (**Fig. 2, Abkühlen**). Weitere Informationen zu den Memory-Effekten und deren Hintergründen sind in den Veröffentlichungen [6: V. Prieb, H. Steckmann. Thermoelasticity and hysteresis of martensitic transformation in shape memory alloys. Parts I - III. Tech. Phys. 41 (1996) 1132-1144; 7: D. Stöckel. Shape Memory Actuators for Automotive Applications. In "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys" (eds.) T.W. Duerig, K.N. Melton et al., 11 (1990) 302-307] zu finden.

Da sich die Memory-Elemente (2) in dem Abkühlungsstadium bzw. in abgekühltem komplett martensitischem Zustand mit der kleinen quasiplastischen Fließgrenze des Martensits σ_{qy}^{ME} befinden, werden diese durch die elastische Kraft der Elastomeren-Matrix (1, **Fig. 4 und Fig. 6**) bzw. der Elastomeren-Teile (1, **Fig. 5**) martensitisch verformt. Diese Ausführung vereinfacht die Konstruktion durch das Wegfallen eines passiven elastischen Bias-Elementes, das die ursprüngliche martensitische Verformung während der Abkühlung des aktiven Memory-Elements (2) wiederherstellt.

Die durch die Stärke bzw. durch den Querschnitt S_{ME} bestimmte pseudoelastische Kraft $F_{ME}(T)$ bzw. pseudoelastische Spannung $\sigma_{ME}(T) = \frac{F_{ME}}{S_{ME}}$ (**Fig. 2**)

der Memory-Elemente (2) kann während ihres Aufheizens die mit der Temperaturerhöhung sinkende elastische Rückstellungskraft $F_{EL}(T)$ bzw. elastische

Rückstellungsspannung $\sigma_{EL}(T) = \frac{F_{EL}(T)}{S_{EL}}$ (**Fig. 2**) der Elastomeren-Matrix (1,

Fig. 4 b und Fig. 6 b, c) bzw. der Elastomeren-Teile (1, **Fig. 5**) weit übersteigen,

wobei die pseudoelastische Spannung der Memory-Elemente immer unter dem Bruchgrenzwert $\sigma_{ME}(T) < \sigma_B$ (**Fig. 3**) durch die Stromstärke und die Temperaturerhöhung weniger als die Bruchtemperatur $T < T_B$ eingestellt werden soll. Die pseudoelastische Spannung des realen Memory-Elements aus einer Cu-Basis Memory-Legierung (**Fig. 3**) steigt mit der Temperatursteigerung bis mehr als 700MPa oder bis mehr als $70\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$, sodass eine für die konkrete Anwendung notwendige pseudoelastische Kraft durch den Querschnitt und die Anzahl von Memory-Elementen erreicht werden kann.

Auf diese Weise kann die Spannungsdifferenz $\sigma_{ME}(T) - \sigma_{El} = \Delta\sigma(T)$ bis zu ihrem maximalen Wert $\Delta\sigma(T) = \sigma_{\max}$ erhöht und bei der Bewegungsamplitude $\Delta L(T) = L_b - L_a$ (**Fig. 4 a, b**) für die nützliche mechanische Arbeit $W = F_{\max} \cdot A_{ME} = \sigma_{\max} \cdot \varepsilon_M \cdot S_{ME} \cdot L_a$ eines Aktuators aus den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffen nach Anspruch 1 (**Fig. 4 und Fig. 6**) bzw. aus den erfindungsgemäßen Werkstoffverbunden nach Anspruch 2 (**Fig. 5**) eingesetzt werden.

Als Memory-Elemente (2) für die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe nach Anspruch 1 können geradförmige in martensitischem Zustand gedehnte Memory-Drähte oder Memory-Streifen in die Elastomeren-Matrix (1) eingebettet werden, während Memory-Elemente (2) für die Werkstoffverbunde nach Anspruch 2 in ihren verschiedensten Geometrien und Formen mit Elastomeren-Teilen (1) mechanisch verbunden werden können, wie es Figure 7 für den Werkstoffverbund in Fig. 5 zeigt. Das Memory-Element (2) wird als eine konische Feder (**b**) aus einer Memory-Walzplatte (**a**), mithilfe z.B. eines Lasers ausgeschnitten, in martensitischem Zustand auseinandergezogen, in dieser Federform (**b**) bei 800°C in einem diese Form festhaltenden Gerüst gegläht, nach dem Abkühlen zu

ihrer Ausgangsform (*Fig. 5 a*) martensitisch verformt und in den Elastomeren-Teil (1, *Fig. 5*) eingebaut.

Alle oben beschriebenen Merkmale und jede ihrer denkbaren Kombinationen miteinander fallen, soweit es technisch bzw. logisch sinnvoll ist, unter den Anwendungsbereich dieser Erfindung. Ferner fallen alle Änderungen und Modifikationen, die für Fachleute aufgrund der gerade beschriebenen Erfindung offensichtlich sind, ebenfalls unter den Anwendungsbereich der Erfindung wie er in den beigefügten Ansprüchen definiert ist.

Hierzu:

10 Patentansprüche und

7 Zeichnungen

Patentansprüche:

1. Verbundwerkstoffe aus Elastomeren und Memory-Legierungen dadurch gekennzeichnet, dass diese aus der elastischen Elastomeren-Matrix (1) in einer ihrer gewünschten Design-Formen und den aus einer Legierung mit Memory-Eigenschaften oder Memory-Legierung gefertigten und in ihrer Tieftemperaturform in diese Elastomeren-Matrix (1) eingebetteten Memory-Elementen (2) bestehen, welche zur Herstellung von beweglichen industriellen und Kunst-Design-Produkten geeignet sind, die in verschiedenen Konstruktionen als bewegliche Design-Komponenten auf verschiedenste Weise angewendet werden können, wobei die Beweglichkeit dieser Design-Komponenten als ihre wiederkehrenden Formänderungen bei Temperaturveränderungen ihrer Umgebung bzw. ihrer Memory-Elemente (2) durch Ein- und Ausschalten des elektrischen Stroms im an diese Memory-Elemente (2) angeschlossenen Stromkreis

durch die entgegengesetzte Wirkung der elastischen Kraft der Elastomeren-Matrix (1) und der pseudoelastischen Kraft der in diese Elastomeren-Matrix (1) eingebetteten Memory-Elemente (2) gewährleistet wird.

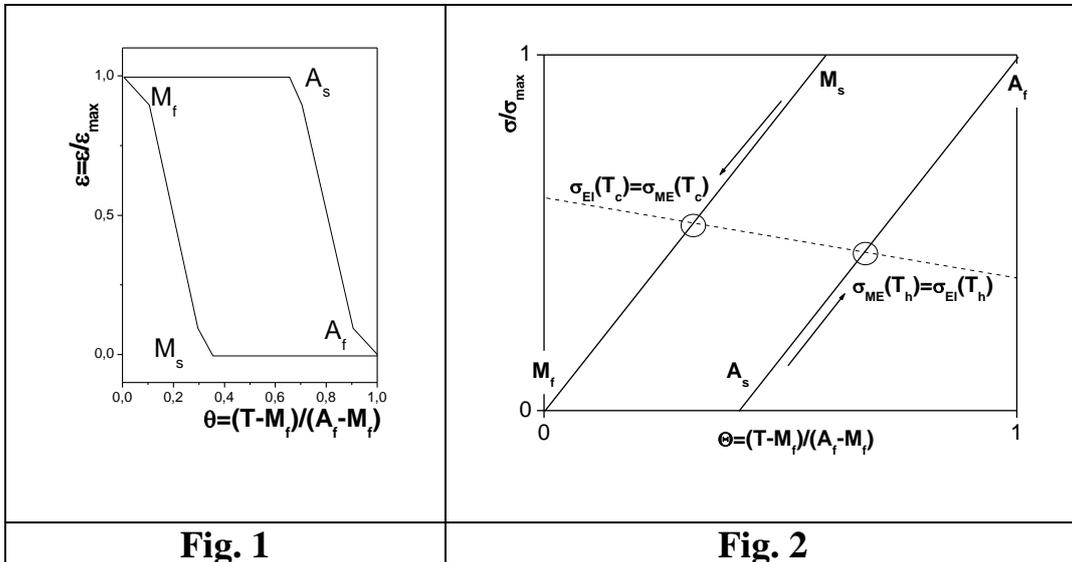
2. Werkstoffverbunde aus Elastomeren und Memory-Legierungen dadurch gekennzeichnet, dass diese aus elastischen Elastomeren-Teilen (1) in einer ihrer gewünschten Design-Formen und den aus einer Legierung mit Memory-Eigenschaften oder Memory-Legierung gefertigten und in ihrer Tieftemperaturform mit diesen Elastomeren-Teilen (1) mechanisch zusammengesetzten Memory-Elementen (2) besteht und in verschiedenen Konstruktionen als bewegliche Design-Komponenten auf verschiedenste Weise angewendet werden können, wobei die Beweglichkeit dieser Design-Komponenten als ihre wiederkehrende Formänderungen bei Temperaturveränderungen ihrer Umgebung bzw. ihrer Memory-Elemente (2) durch Ein- und Ausschalten des elektrischen Stroms im an diese Memory-Elemente (2) angeschlossenen Stromkreis durch die entgegengesetzte Wirkung der elastischen Kraft der Elastomeren-Teile (1) und der pseudoelastischen Kraft der mit diesen Elastomeren-Teilen (1) mechanisch zusammengesetzten Memory-Elemente (2) gewährleistet wird.
3. Verbundwerkstoff aus Elastomeren und Memory-Legierungen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Elemente (2) in ihrer durch die martensitische Verformung der Design-Form der Elastomeren-Matrix (1) angepassten Tieftemperaturform in die Elastomeren-Matrix (1) in einem konventionellen Spritzgussverfahren eingebettet werden, in dem die Elastomeren-Matrix (1) zu ihrer Design-Form bei der Raumtemperatur geformt wird, welche diese durch ihre Elastizität beim Abkühlen der Memory-Elemente (2) unter die Start-Temperatur der martensitischen Hinumwandlung (M_s) anstrebt, und dadurch zusammen mit den Memory-Elementen (2) einen neuen Verbundwerkstoff mit neuen mechanischen Eigenschaften bildet.

4. Verbundwerkstoff aus Elastomeren und Memory-Legierungen nach Ansprüche 1 und 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Elastomeren-Matrix (1) mit den in diese eingebetteten Memory-Elementen (2) in ihrer Design-Form in einem Selbst- oder Kalthärtungsverfahren bzw. in einem Vulkanisationsverfahren bei Temperaturen tiefer als die Start-Temperatur der martensitischen Rückumwandlung (A_s) der Memory-Elemente (2) polymerisiert wird.
5. Werkstoffverbunde aus Elastomeren und Memory-Legierungen nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass der Elastomeren-Teil (1) zu seiner Design-Form bei der Raumtemperatur in einem konventionellen Spritzgussverfahren geformt und in dieser Design-Form polymerisiert wird, welche dieser durch seine Elastizität bei der Abkühlung des Memory-Elements (2) unter die Start-Temperatur der martensitischen Hinumwandlung (M_s) anstrebt.
6. Werkstoffverbunde aus Elastomeren und Memory-Legierungen nach Ansprüche 2 und 5 dadurch gekennzeichnet, dass das Memory-Element (2) in seiner durch die martensitische Verformung der Design-Form des Elastomeren-Teils (1) angepassten Tieftemperaturform mit dem nach Anspruch 5 gebildeten Elastomeren-Teil (1) zu einer einheitlichen Design-Konstruktion mechanisch zusammengesetzt wird und somit zusammen mit dem Elastomeren-Teil (1) ein neuer Werkstoffverbund mit neuen mechanischen Eigenschaften bildet..
7. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde aus Elastomeren und Memory-Legierungen nach Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass diese bzw. die aus diesen gemachte Design-Komponenten in verschiedene Leucht- bzw. Heiz- und Wärmeanlagen ein- bzw. angebaut werden und deren reversible Bewegungen durch die beim Erwärmen direkt durch die Wärme der Anlage nach deren Einschalten entstehende und die elastische Kraft der Elastomeren-Matrix bzw. des Elastomeren-Teils (1) übersteigende pseudoelastische Kraft der Memory-Elemente (2) sowie durch die beim Abkühlen nach dem Ausschalten der Anlage die nachlassende pseudoelastische Kraft der Memory-Elemente (2)

übersteigende elastische Kraft der Elastomeren-Matrix (1) bzw. des Elastomeren-Teils (1) erzeugt werden.

8. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde aus Elastomeren und Memory-Legierungen nach Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Elemente (2) durch die elektrischen Kontakte an ihren Endungen an eine Stromquelle angeschlossen und durch den elektrischen Strom erwärmt werden können.
9. Autoreifen aus einem Verbundwerkstoff nach Ansprüche 1, 3, 4 und 8 dadurch gekennzeichnet, dass dieser aus Gummi als Elastomeren-Matrix (1) und mehreren in ihrem durch die martensitische Dehnung verformten Zustand in diese Gummi-Matrix (1) über den Stahlgürtel bei der Raumtemperatur ringförmig unter der Lauffläche eingebetteten Memory-Elementen (2) besteht und die aus diesem Verbundwerkstoff hergestellte Autoreifen in der Mitte ein Sommerreifenprofil, beiderseitig ein Winterreifenprofil und ebenfalls beiderseitig, an äußersten Rändern um den Reifen herum mehrere Stahlstifte als Dornen aufweisen, sodass in einem Normalfall das Sommerprofil die Verbindung mit trockenem Untergrund herstellt, während sich das Winterprofil und die Dornen seitlich ohne Kontakt zur Fahrbahn befinden.
10. Autoreifen nach Ansprüche 1, 3, 4, 8 und 9 dadurch gekennzeichnet, dass das Sommerprofil bei der wetterbedingten Verschlechterung seiner Haftung mit der Fahrbahn durch Einschalten des elektrischen Stroms am Steuerbrett des Autos und durch das erwärmen der Memory-Elemente (2) durch deren pseudoelastische Kraft eingedrückt wird, sodass erst das Winterprofil und dann beim weiteren Erwärmen der Memory-Elemente (2) und Vergrößern deren pseudoelastischen Kraft die Stahlstifte als Dornen aus ihrer seitlichen Lage in Kontakt mit der Fahrbahn befördert werden und somit die Haftung der Reifen mit der Fahrbahn erheblich erhöhen.

Zeichnungen:



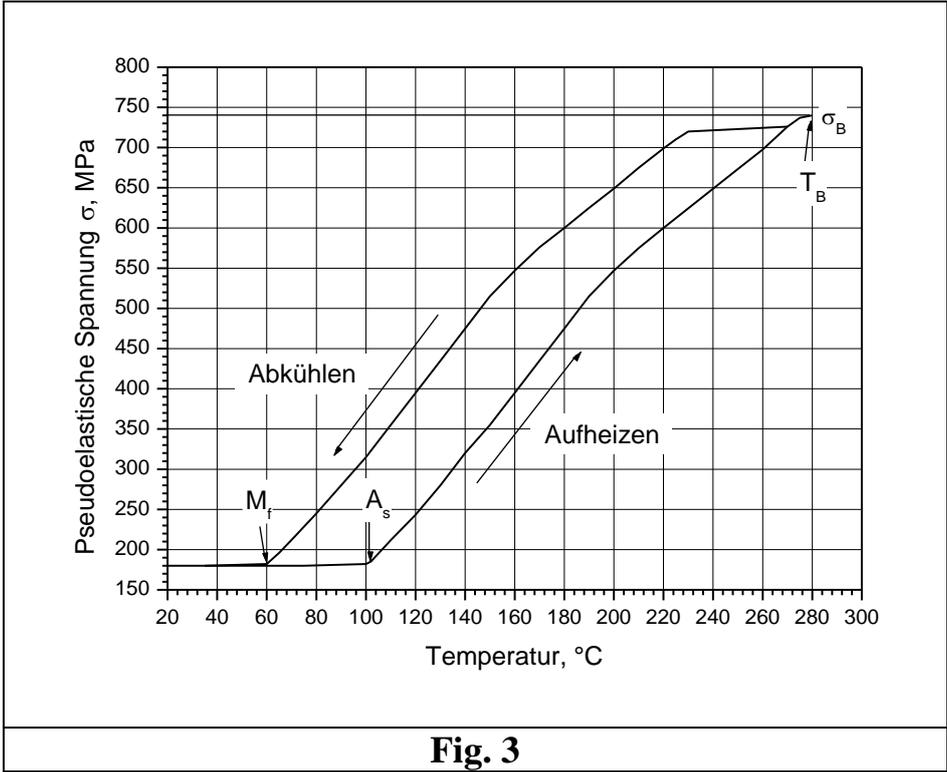


Fig. 3

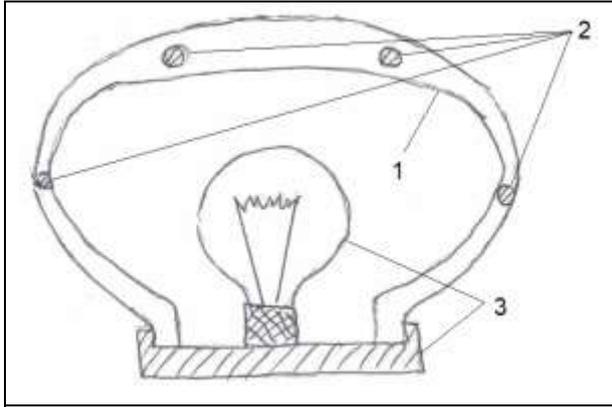


Fig. 4 a

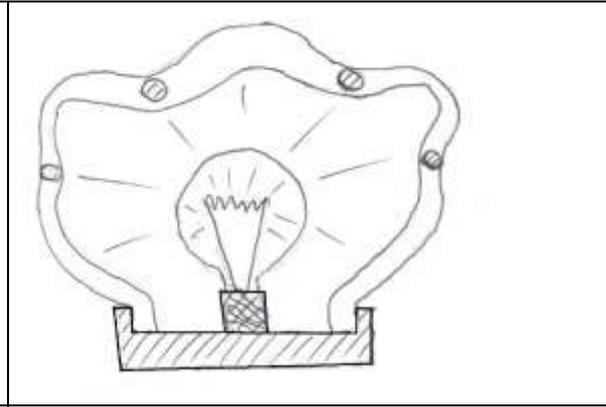


Fig. 4 b

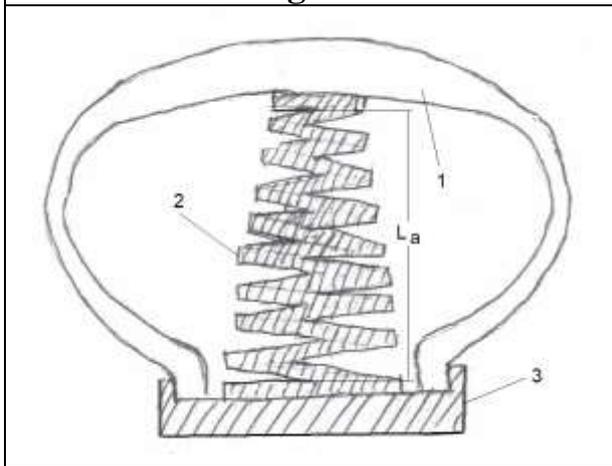


Fig. 5 a

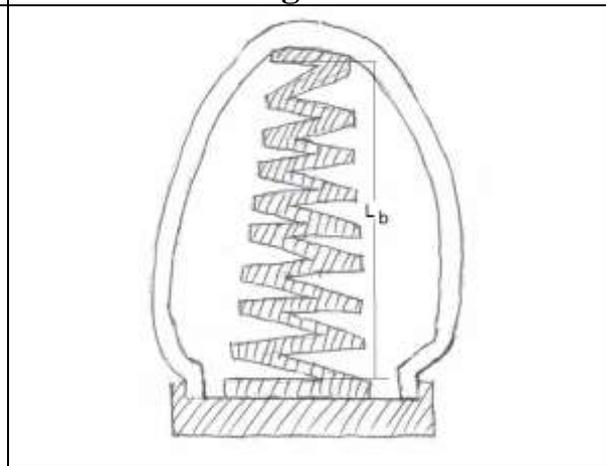


Fig. 5 b

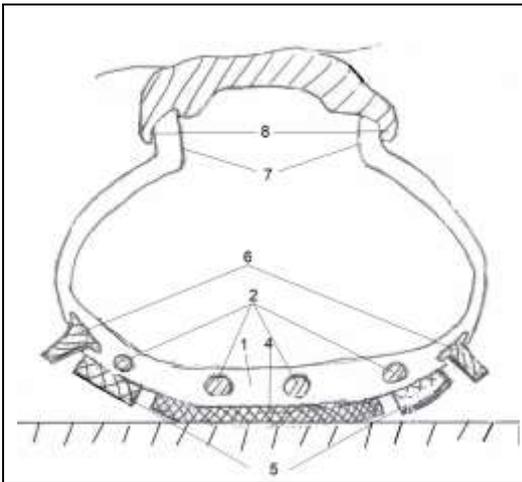


Fig. 6 a

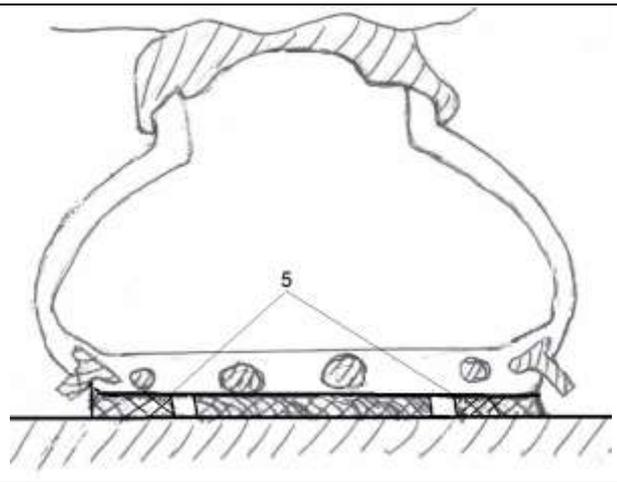


Fig. 6 b

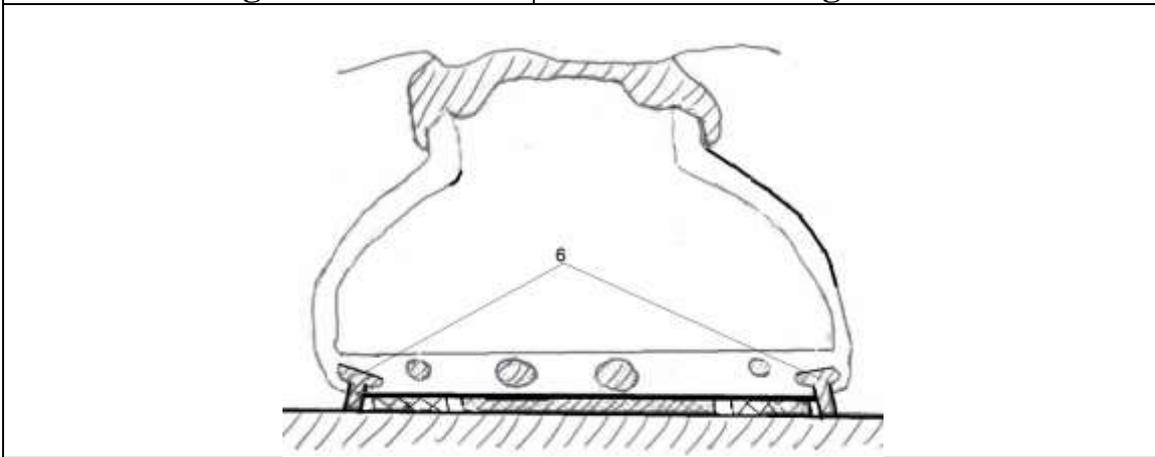


Fig. 6 c

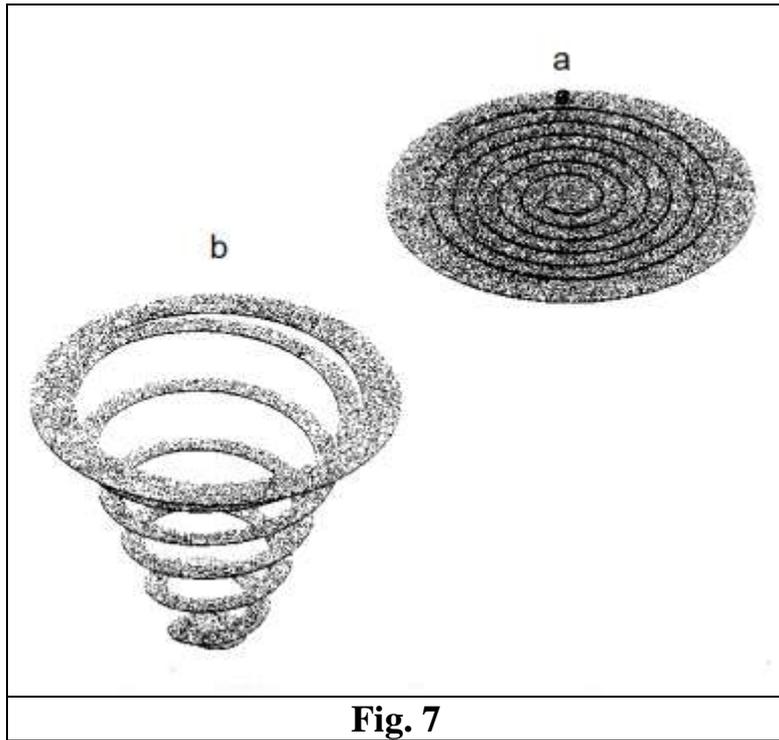


Fig. 7

8.4 Deutsches Gebrauchsmuster: „Temperaturregelventil mit einer Durchflusssteuernden Memorymetall-Membran“

DE 20114702 U1 vom 17. 01. 2002.

Erfinder: Dr. V. Prieb, Dr. H. Steckmann, Dr. L. Neganov

Gebrauchsmusterinhaber: Fa. „1st Memory Alloys GmbH“

Kurzfassung:

Objekt der Erfindung (basiert auf wiederkehrendem Memory-Effekt durch Bias-Federn):

Ein Temperaturregelventil von einer einfachen Konstruktion ohne Thermofühler, ohne Signalverarbeitung und ohne Antriebsmechanismen, in welchem all diese Funktionen von einem einzigen Bauelement übernommen werden, sodass jede Temperaturveränderung des Heiz- bzw. Kühlmittels zur unmittelbaren Veränderung des Durchlauf-Querschnittes bzw. der Durchflussmenge und somit zum Ausgleich der Temperaturabweichung führt.

Anwendungsbereiche:

Das erfindungsgemäße Temperaturregelventil kann sowohl in Kühl- (z.B. *beim Abkühlen von Kunststoffspritzteilen*) als auch in Heizsystemen aller Art in einem sehr breiten Temperaturbereich eingesetzt werden.

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Temperaturregelventil für Heiz- bzw. Kühlsysteme zur Regelung der Durchflusstemperatur des flüssigen oder gasförmigen Heiz- bzw. Kühlmittels durch die Steuerung des Durchfluss-Querschnitts und somit der Durchflussmenge mit Hilfe einer thermoempfindlichen Membran aus einer Memory-Legierung oder Memory-Membran, die den Durchfluss durch ihre temperaturabhängigen Formänderungen zwischen zwei Positionen "Auf" und "Zu" reversibel bewirkt.

Zum Stand der Technik gehören die allgemein bekannten Temperaturregelventile, die in verschiedenen technischen Bereichen wie in der Heiz-, Medizin-, Fahrzeug-, Anlagentechnik usw. als Thermostatventile oder Temperaturregelungsvorrichtungen eingesetzt werden.

Die Aufgabe derartigen Temperaturregelventile ist es, die Temperatur des Heiz- bzw. Kühlmittels durch Veränderung des Durchfluss-Querschnittes und dementsprechend der Durchflussmenge an einem Sollwert konstant zu halten. Diese Aufgabe wird bisher durch Erfüllung von drei Funktionen gelöst werden: die Soll-Ist-Temperaturdifferenzmessung, die Umwandlung des gemessenen Wertes in ein Signal und die Weiterleitung dieses Signals an einen Antrieb und das in-Bewegung-Setzen eines den Durchfluss bewirkenden Ventilgliedes durch einen Antrieb.

Diese Funktionen werden von verschiedenen Ventilbauteilen, sowie Thermofühler, Signalumwandler bzw. -verstärker, Antriebsmechanismen übernommen und bestimmen dadurch im Voraus die Bauweise und die Konstruktion von verschiedenen bekannten Temperaturregelventilen.

In DE 44 31 463 wird ein Kompaktregler für ein durch einen pneumatischen Membranantrieb gesteuertes Regelventil beschrieben, bei dem ein Signalumformer eine durch Thermofühler erfasste Temperaturabweichung in ein pneumatisches Drucksignal für den Membranantrieb umsetzt. Der Membranantrieb betätigt dadurch ein Ventilstößel, das dann den Durchfluss entsprechend verändert.

In DE 43 36 914 wird eine Temperaturregelungsvorrichtung beschrieben, in der die variable Durchfluss-Querschnittsgröße eines Expansionsventils in Abhängigkeit von der durch Temperatursensoren gemessenen Temperatur eines Kühlmittels und dadurch die Temperatur im Kühlmittel-Kreislauf geregelt wird.

Die beiden oben beschriebenen Regelungen sind kompliziert, kostenaufwendig aufgebaut und weisen eine Vielzahl von Bauteilen auf. Um die Thermofühler und aufwendige Signalverarbeitungen zu vermeiden, wird in DE 198 55 926 ein Regelventil vorgeschlagen, in dem zwei Thermostaten die Funktionen der Thermofühler und Antriebe übernehmen, sodass die durch die thermische Ausdehnung

der Thermostatfüllung verursachte Längenänderung der Thermostaten ein Ventilstößel durch ein Übergangsstück betätigt und somit den Durchfluss des Wärmeträgers bewirkt.

Dieses Regelventil weist ebenfalls eine nicht weniger komplizierte Konstruktion und eine aufwendige Bauweise auf. Außerdem sind die durch die thermische Ausdehnung verursachten Längenänderungen und somit die Bewegungen des Ventilstößels zu gering, um den Durchfluss in breiten Grenzen zu bewirken.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Temperaturregelventil von einer einfachen Konstruktion ohne Thermofühler, ohne Signalverarbeitung und ohne Antriebsmechanismen darzulegen, in dem alle drei Funktionen von einem einzigen Bauelement des Regelventils übernommen werden, sodass jede Temperaturveränderung des Heiz- bzw. Kühlmittels zur unmittelbaren Veränderung des Durchfluss-Querschnittes bzw. der Durchflussmenge und somit zum Ausgleich der Temperaturabweichung führt.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Merkmale der Ansprüche 1 bis 6 gelöst.

Dadurch, dass in den Ventilkörper (1) gemäß Anspruch 1 eine Membran aus einer Memory-Legierung oder Memory-Membran (2) eingebaut wird, die gemäß Anspruch 4 den Zweiweg-Memory-Effekt aufweist und dadurch ihre Form und dementsprechend den Durchfluss-Querschnitt in Abhängigkeit von der Temperatur reversibel ändert (*Fig. 1 a, b, c*), bzw. gemäß Anspruch 5 den Einweg-Memory-Effekt aufweist, wobei die Rückstellung der durch die Temperaturveränderung verursachte Formänderung der Memory-Membran (2) und die damit verbundene reversible Änderung des Durchfluss-Querschnittes durch die entgegengesetzte Bias-Kraft einer elastischen Gegenfeder (5) erfolgt (*Fig. 2 a, b, c*), ergibt sich ein neues, auf einem neuen Funktionsprinzip basierendes Temperaturregel-

ventil von einer vereinfachten Konstruktion, das einfach herzustellen und vielseitig zu verwenden ist.

Die vorteilhafte Herstellung der Memory-Membran (2), gemäß Anspruch 2, aus einer Memory-Legierung mit einer schmalen Hysterese lässt die Temperatur des Heiz- bzw. Kühlmittels in einem engen Temperaturbereich präzise regeln.

Die vorteilhafte Verwendung, gemäß Anspruch 3, einer Mehrkomponenten-Memory-Legierung auf der $(Cu - Al)$ - bzw. $NiTi$ -Basis lässt die Umwandlungstemperaturen sowie die Hysteresebreite und dadurch die Regeltemperatur sowie die Temperaturbandbreite des Regelventils durch die Variation der Zusammensetzung mit einer Genauigkeit bis zu $1^{\circ}C$ in einem Temperaturbereich von $-200^{\circ}C$ bis zu $+400^{\circ}C$ einstellen und somit alle möglichen Anwendungsbereiche des erfindungsgemäßen Regelventils decken.

Der vorteilhafte Nutzen des Zweiweg-Memory-Effekts führt gemäß Ansprüche 4 und 9 zur weiteren Vereinfachung der Regelventilkonstruktion.

Der vorteilhafte Einbau einer elastischen Gegenfeder vergrößert gemäß Ansprüche 5 und 10 der Durchflussmengendifferenz zwischen den "Auf"- und "Zu"-Zuständen und verringert die Temperaturbandbreite des erfindungsgemäßen Regelventils.

Das vorteilhafte Einschneiden von verschiedenen Öffnungsprofilen in die Memory-Membran (2) erweitert gemäß Anspruch 6 die Möglichkeiten, die Durchfluss-Charakteristiken des erfindungsgemäßen Temperaturregelventils je nach Anwendungsbedarf zu variieren.

Das vorteilhafte Einprägen der Memory-Membran (2) bzw. Ihrer Öffnungsklappen gemäß Anspruch 7 einer Hochtemperaturform durch die plastische Verformung bei hohen Temperaturen und gemäß Anspruch 8 einer Tieftemperatur-

form durch die martensitische Verformung lässt die Ausgangsöffnung des erfindungsgemäßen Temperaturregelventils sowie die Durchflussmengendifferenz zwischen der Endöffnung und der Ausgangsöffnung je nach Anwendungsbedarf variieren und führt zur zusätzlichen Erweiterung seines Anwendungsbereiches.

Der vorteilhafte Einbau der Memory-Membran (2) in den Ventilkörper (1), gemäß Anspruch 12, gegen die Durchflussrichtung des Heiz- bzw. Kühlmittels (**Fig. 1 c, 2 c**) führt zur Senkung der Durchflussgeschwindigkeit und dementsprechend der Durchflussmenge sowie dazu, dass der Druck des durchfließenden Heiz- bzw. Kühlmittels als eine zusätzliche Kraft genutzt wird, die der Membranschließung bei der Temperatursenkung dient.

Der vorteilhafte Einbau der Memory-Membran (2) in den Ventilkörper (1), gemäß Anspruch 13, in die Durchflussrichtung des Heiz- bzw. Kühlmittels (**Fig. 1 c, 2 c**) führt zur zusätzlichen Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit und dementsprechend der Durchflussmenge.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung offenbaren sich in nachfolgenden Zeichnungen und ihrer Beschreibung.

Es zeigen:

Fig. 1a, b, c ein Temperaturregelventil für Kühlsysteme mit einer zum Zweiweg-Memoryeffekt trainierten Memory-Membran in "geschlossenem" Ausgangszustand (a) und in "geöffnetem" Endzustand beim Einbau der Memory-Membran in die Durchflussrichtung (b) sowie in die Gegenrichtung (c).

Fig. 2a, b, c ein Temperaturregelventil für Kühlsysteme mit einer elastischen Gegenfeder und einer den Einweg-Memoryeffekt aufweisenden Memory-Membran in "geschlossenem" Ausgangszustand (a) und in "geöffnetem" Endzustand beim Einbau der Memory-Membran in die Durchflussrichtung (b) sowie in die Gegenrichtung (c).

Fig. 3a, b die einfachsten Tief- (a) und Hochtemperaturformen (b) der Memory-Membran ohne Öffnungsklappen.

Fig. 4 a, b die Tief- (a) und Hochtemperaturformen (b) der Memory-Membran mit einer rund eingeschnittenen Öffnungsklappe.

Fig. 5 a, b die Tief- (a) und Hochtemperaturformen (b) der Memory-Membran mit zwei rechteckig eingeschnittenen Öffnungsklappen.

Fig. 6 a, b die Tief- (a) und Hochtemperaturformen (b) der Memory-Membran mit vier dreieckig eingeschnittenen Öffnungsklappen.

Fig. 7 a, b die Tief- (a) und Hochtemperaturformen (b) der Memory-Membran mit einer spiralförmig eingeschnittenen Öffnungsklappe.

Fig. 8 Durchfluss-Temperaturabweichungs-Diagramm für die fünf in Fig. 3 bis Fig. 7 dargestellten Memory-Membranen (*Kurvennummer entspricht der besagten Figurenummer*) in Kühlungssystemen (*Temperaturabweichung* $(T - T_R)/(A_f - T_R)$) und in Heizsystemen (*Temperaturabweichung* $(T - T_R)/(M_f - T_R)$).

Fig. 9 schematisches Verformungs-Temperatur-Diagramm einer Memory-Membran, das die charakteristischen Umwandlungstemperaturen (M_s, M_f, A_s, A_f) der Memory-Membran und die dadurch bestimmte Regeltemperatur (T_R), Regelungsgenauigkeit ($\delta = A_s - M_s$, und Temperaturbandbreite ($\Delta T = A_f - M_f$) des Regelventils charakterisiert.

Man unterscheidet den Einweg-Memoryeffekt und den Zweiweg-Memoryeffekt. Bei dem Einweg-Memoryeffekt wird die durch die plastische Verformung bei hohen Temperaturen eingeprägte Form (*Hochtemperaturform*) eines Memory-Metallstücks bei Temperaturen unter der Finishtemperatur M_f der martensitischen Hinumwandlung (**Fig. 9**) durch die martensitische Verformung unter der Wirkung einer mechanischen Außenkraft geändert (*Tieftemperaturform*). Beim Erwärmen des Memory-Metallstücks über das Temperaturintervall ($A_s - A_f$) der martensitischen Rückumwandlung (**Fig. 9**) hinaus wird die martensitische Verformung rückgängig gemacht, und das Memory-Metallstück nimmt seine ursprüngliche Hochtemperaturform wieder an. Eine erneute Abkühlung über das Temperaturintervall ($M_s - M_f$) hinunter führt zu keiner weiteren Formänderung des Memory-Metallstücks. Die maximale beim Einweg-Memoryeffekt rückstell-

bare martensitische Verformung erreicht bei den bekannten Memory-Legierungen bis zu (7 ÷ 8)% .

Bei wiederholten oben beschriebenen Einweg-Memoryeffekt-Zyklen, in denen das Memory-Metallstück nach jeder Abkühlung zusätzlich durch eine mechanische Außenkraft immer wieder zu einer der gleichen Tieftemperaturform martensitisch verformt wird, bzw. wenn die Thermozyklen an einem durch eine konstante Außenkraft belasteten Memory-Metallstück durchgeführt werden, wird das Memory-Metallstück zu dem Zweiweg-Memoryeffekt trainiert. Bei dem Zweiweg-Memoryeffekt ändert das Memory-Metallstück seine Form spontan und reversibel zwischen der Tief- und Hochtemperaturformen während der Erwärmung über das Temperaturintervall $A_s \div A_f$ hinauf und der Abkühlung über das Temperaturintervall $M_s \div M_f$ hinunter. Die reversible martensitische Verformung beim Zweiweg-Memoryeffekt beträgt dann nur noch (2 ÷ 3)% .

Wenn die Rückstellung der martensitischen Verformung durch eine Außenkraft F^{ext} gehindert wird, entwickelt sich seitens des Memory-Metallstücks (*Memory-Element ME*) eine Rückstellungskraft F_{ME} , die die Arbeit gegen die hindernde Außenkraft leistet und die Rückstellung der martensitischen Verformung unter der Bedingung $F^{ext} < F_{ME}$ durchsetzt. Die Rückstellungskraft hängt lineare von der Temperatur $\frac{dF_{ME}}{dT} = S_{ME} \cdot \frac{d\sigma_{ME}}{dT} > 0$. Aus diesen Gründen kann sich das Verhältnis zwischen einer konstanten Außenkraft $F^{ext} = const$ bzw. Außenspannung $\sigma^{ext} = const$ und der Rückstellungskraft $F_{ME}(T)$ bzw. der martensitischen Spannung $\sigma_{ME}(T)$ mit der Temperatur ändern.

Nähere Einzelheiten hierzu sind beispielsweise aus dem Sonderdruck der „Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung“, 81, Jahrgang 1986, Heft 12, S. 203

bekannt und sind in meiner Computer-Animation "Formgedächtniseffekte und ihre Anwendungen dargestellt.

Figuren 1a, 1 b, 1 c zeigen die erste, einfachste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Temperaturregelventils. Das Regelventil besteht aus einem Ventilkörper (1), der eine Einlauf- und eine Auslauföffnung aufweist, und aus einer zum Zweiweg-Memoryeffekt trainierten Memory-Membran (2), die an einer Seite mit einer Schraube (3) am Körperboden (4) befestigt wird. Als der Ventilkörper (1) kann ein übliches, im Handel erhältliches Übergangsstück für verschiedene Rohrdurchmesser verwendet werden, sodass das erfindungsgemäße Temperaturregelventil ohne weiteres in jede Heiz- bzw. Kühlmittleitung eingebaut werden kann.

Die Hochtemperaturform der zum Zweiweg-Memoryeffekt trainierten Memory-Membran (2) ist so ausgewählt, dass das Regelventil bei höheren Temperaturen maximal geöffnet wird (*Fig. 1 b und Fig. 1 c*). Die Tieftemperaturform der Memory-Membran entspricht dagegen der minimalen Regelventilöffnung oder seiner kompletten Schließung (*Fig. 1 a*). Diese Bauweise ist für die Kühlsysteme geeignet. Solange der Kühlmittel bei einer durch die Zusammensetzung der Memory-Legierung eingestellten Regel- bzw. Kühltemperatur T_R bleibt, ist der Durchfluss-Querschnitt bzw. die Durchflussmenge des Kühlmittels minimal.

Falls diese Durchflussmenge nicht mehr für die Abkühlung ausreicht und eine Temperaturerhöhung $\delta/2 = A_s - T_R$ stattfindet, setzt die Formänderung der Memory-Membran (2) zu ihrer Hochtemperaturform ein, die zur Ventilöffnung und zur Vergrößerung der Durchflussmenge des Kühlmittels führt. Wenn die Temperaturerhöhung den Wert $\Delta T/2 = A_f - T_R$ erreicht und die erhöhte Durchflussmenge des Kühlmittels zur Temperatursenkung über den Wert $\delta/2 = T_R - M_s$

hinunter führt, setzt die Formänderung der Memory-Membran zu ihrer Tieftemperaturform zurück ein, die bei $\Delta T / 2 = M_f - T_R$ komplett ist.

Auf diese Weise wird die Regeltemperatur T_R in dem die Regelungsgenauigkeit bestimmten Bereich $\delta = A_s - M_s$ gehalten. Eine zusätzliche Durchflussmengeregelung des Kühlmittels wird durch den Einbau der Memory-Membran (2) in die Durchflussrichtung (**Fig. 1 b**) oder in die Gegenrichtung (**Fig. 1 c**) erreicht. Beim Einbau in die Gegenrichtung leistet die sich öffnende Memory-Membran (2) einen größeren Widerstand dem Kühlmittelstrom und reduziert somit die durchfließende Kühlmittelmenge. Außerdem befördert der Flüssigkeitsdruck auf die in die Gegenrichtung eingebaute Memory-Membran (2) ihre Rückkehr zur Tieftemperaturform bei der Temperatursenkung über die Temperatur M_s hinunter.

Figuren 2a, 2 b und 2 c zeigen die zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen Temperaturregelventils, das ebenfalls aus einem Ventilkörper (1), aus einer den Einweg-Memoryeffekt aufweisenden Memory-Membran (2), die entweder frei auf dem Körperboden (4) sitzt oder ebenfalls mit einer oder mehreren Schrauben (3) befestigt werden kann, und aus einer elastischen Gegenfeder (5) besteht. Die Gegenfeder (5) wirkt auf die Memory-Membran (2) mit einer Kraft F^{ext} , die bei der Temperaturerhöhung der Rückstellkraft F_{ME} unterliegt $F_{ME} > F^{ext}$ und die Rückkehr der Memory-Membran (2) zu ihrer Hochtemperaturform nicht hindert.

Bei der Temperatursenkung über die Temperatur M_s hinunter wandelt sich die Memory-Membran (2) in den martensitischen Zustand um, ohne zu ihrer Tieftemperaturform zurückzukehren. Weil in dem martensitischen Zustand bei tiefe-

ren Temperaturen die Fließgrenze σ_{qy}^{ME} gering wird, übersteigt die elastische Federkraft $F_{ME} > F^{ext}$ diese Fließgrenze, sodass die martensitische Verformung stattfindet, und die Memory-Membran (2) zu ihrer Tieftemperaturform durch die Gegenfeder zurück gepresst (*Kühlsysteme*) bzw. zurück gezogen (*Heizsysteme*) wird. Der Einbau der Memory-Membran (2) in die Durchflussrichtung (**Fig. 2 b**) oder in die Gegenrichtung (**Fig. 2 c**) bringt seinen Beitrag zur Bilanz der Kräfte bei und kann entsprechend genutzt werden.

Für die Heizsysteme, beispielsweise für ein Auslauftemperaturregelventil eines Heizkörpers, wird der Memory-Membran (2) ihre Tieftemperaturform bei Temperaturen unter der Temperatur M_s durch die martensitische Verformung so eingeprägt, dass sich das Regelventil bei einer Temperatursenkung öffnet, und ihre Hochtemperaturform durch die plastische Verformung bei hohen Temperaturen so eingeprägt, dass sich das Regelventil bei einem Temperaturanstieg schließt.

Der Einbau der Memory-Membran (2) in den Ventilkörper (1) des erfindungsgemäßen Regelventils erfolgt dann auf die Weise, wie es in Figure 2 gezeichnet wird, wobei die Gegenfeder (5) so eingebaut wird, dass sie mit der Memory-Membran (2) fest verbunden ist und die Memory-Membran (2) nicht wie in Kühlsystemen zurückpresst, sondern nach oben zurückzieht. Die Memory-Membran (2) wird dabei durch die elastische Kraft der Gegenfeder (5) martensitisch verformt, was zur Öffnung des Regelventils bei der Temperatursenkung führt, während die Rückstellungskraft F_{ME} der Memory-Membran (2) beim Temperaturanstieg die elastische Kraft der Gegenfeder (5) F^{exz} übersteigt $F_{ME} > F^{exz}$, die Memory-Membran (2) bzw. ihre Öffnungsklappe ihre Hochtemperaturform annimmt und das Regelventil somit schließt.

Figuren 3 bis 7 zeigen verschiedene Ausführungsformen der Memory-Membran (2) in geschlossenem (a) und geöffnetem (b) Zuständen. Die Memory-Membran (2) weist verschieden eingeschnittene Öffnungen auf, durch die der Durchfluss-Querschnitt bzw. die Durchflussmenge effektiv bewirkt wird, wie es Durchfluss-Temperaturabweichungs-Diagramme in Fig. 8 zeigen.

In Fig. 3 ist die einfachste bereits in Bezug auf Figuren 1 und 2 beschriebene Ausführungsform der Memory-Membran (2) ohne Öffnungsklappen dargestellt, bei der die ganze Memory-Membran (2) durch das Biegen verformt wird und für die "Öffnung-Schließung" des Regelventils bei Temperaturänderungen (**Fig. 8, Linie 3**) sorgt.

Fig. 4 zeigt eine analoge Ausführungsform, bei der in die Memory-Membran (2) eine runde Öffnungsklappe eingeschnitten wird, die genauso gebogen wird und genauso wie die ganze Memory-Membran (2) in Fig. 3 funktioniert. Die Öffnung dieser Öffnungsklappe (**Fig. 4 b**) oder ihre Schließung (**Fig. 4 a**) bei Temperaturänderungen ändert den Durchfluss-Querschnitt bzw. die Durchflussmenge von der Temperatur parabolisch (**Fig. 8, Linie 4**). Vorteilhaft ist diese Ausführungsform dadurch, dass durch den Durchmesser des Einschnitts und nicht durch den Durchmesser des Ausflusses die maximale Durchflussmenge bestimmt wird. Der restliche Ring der Memory-Membran (2) dient für eine bessere Befestigung, beispielsweise mit mehreren Schrauben (5) der Memory-Membran (2) an dem Körperboden (4) des Ventilkörpers (1), insbesondere beim Einbau der Memory-Membran (2) ohne eine Gegenfeder in die Durchflussgegenrichtung (**Fig. 1 c**).

Fig. 5 a, b zeigt die Memory-Membran (2) mit zwei eingeschnittenen rechteckigen Öffnungsklappen, deren Öffnung (**Fig. 5 b**) oder Schließung (**Fig. 5 a**) bei Temperaturänderungen den Durchfluss-Querschnitt bzw. die Durchflussmenge von der Temperatur linear ändert (**Fig. 8, Linie 5**). Die Abmessungen des

Einschnitts können ebenfalls die Bestimmung der Auslaufmenge von dem Auslaufrohr übernehmen.

Fig. 6 a, b zeigt die Memory-Membran (2) mit vier eingeschnittenen dreieckigen Öffnungsklappen, deren Öffnung (**Fig. 6 b**) oder Schließung (**Fig. 6 a**) bei Temperaturänderungen den Durchfluss-Querschnitt bzw. die Durchflussmenge von der Temperatur parabolisch ändert (**Fig. 8, Linie 6**).

Fig. 7 a, b zeigt eine besonders für niedrige Drücke und große Durchflussmengen geeignete Ausführungsform der Memory-Membran (2) in die eine spiralförmige Öffnungsklappe eingeschnitten wird, deren Öffnung (**Fig. 7 b**) oder Schließung (**Fig. 7 a**) bei Temperaturänderungen den Durchfluss-Querschnitt bzw. die Durchflussmenge von der Temperatur exponentiell ändert (**Fig. 8, Linie 7**).

Alle in Fig. 4 bis 7 dargestellten Memory-Membranen mit den Öffnungsklappen werden auf die Weise in den Körper (1) des erfindungsgemäßen Regelventils eingebaut, wie es in Figuren 1 und 2 für die in Fig. 3 gezeigte Memory-Membran (2) gezeichnet wird, und sie funktionieren ebenfalls auf die oben beschriebene Weise.

In Fig. 8 sind vier Linien des Durchfluss-Temperaturabweichungs-Diagramms gezeigt, die die in Figuren 4 bis 7 dargestellten Öffnungsklappen der Memory-Membran (2) charakterisieren. Aufgrund dieser Durchfluss-Temperaturabweichungs-Charakteristiken kann eine für eine konkrete Anwendung geeignete Ausführungsform der Memory-Membran (2) ausgewählt werden. Dieses Durchfluss-Temperaturabweichungs-Diagramm ist gleich sowohl für Kühlsysteme, in denen die Temperaturerhöhung über das $A_f - T_R$ -Temperaturintervall hinauf zur kompletten Öffnung des Regelventils führt, als auch für Heizsysteme, in denen die Temperatursenkung über das Temperaturintervall $T_R - M_f$ hinunter zur kompletten Öffnung des Regelventils führt.

Fig. 9 zeigt schematisch die Verformung bzw. die reversible Formänderung der Memory-Membran (2) von der Temperatur im Temperaturbereich $M_f - A_f$. Die Formänderungslinien bei Abkühlung und Erwärmung bilden eine Hysterese, deren Ausbreitung $M_f - A_f$ die Temperaturbandbreite ΔT , die auf die Mitte des Temperaturintervalls $M_s - A_s$ eingestellte Regeltemperatur T_R und die Breite des Temperaturintervalls $\delta = A_s - M_s$ als die Regelungsgenauigkeit des erfindungsgemäßen Temperaturregelventils bestimmen. Temperaturen M_s, A_s sind die charakteristischen Starttemperaturen und M_f, A_f die charakteristischen Finishtemperaturen der martensitischen Hin- (M) und Rückumwandlung (A) entsprechend. Diese charakteristischen Temperaturen sind durch das Variieren der Zusammensetzung der Memory-Legierung einzustellen.

Hierzu 9 Zeichnungen:

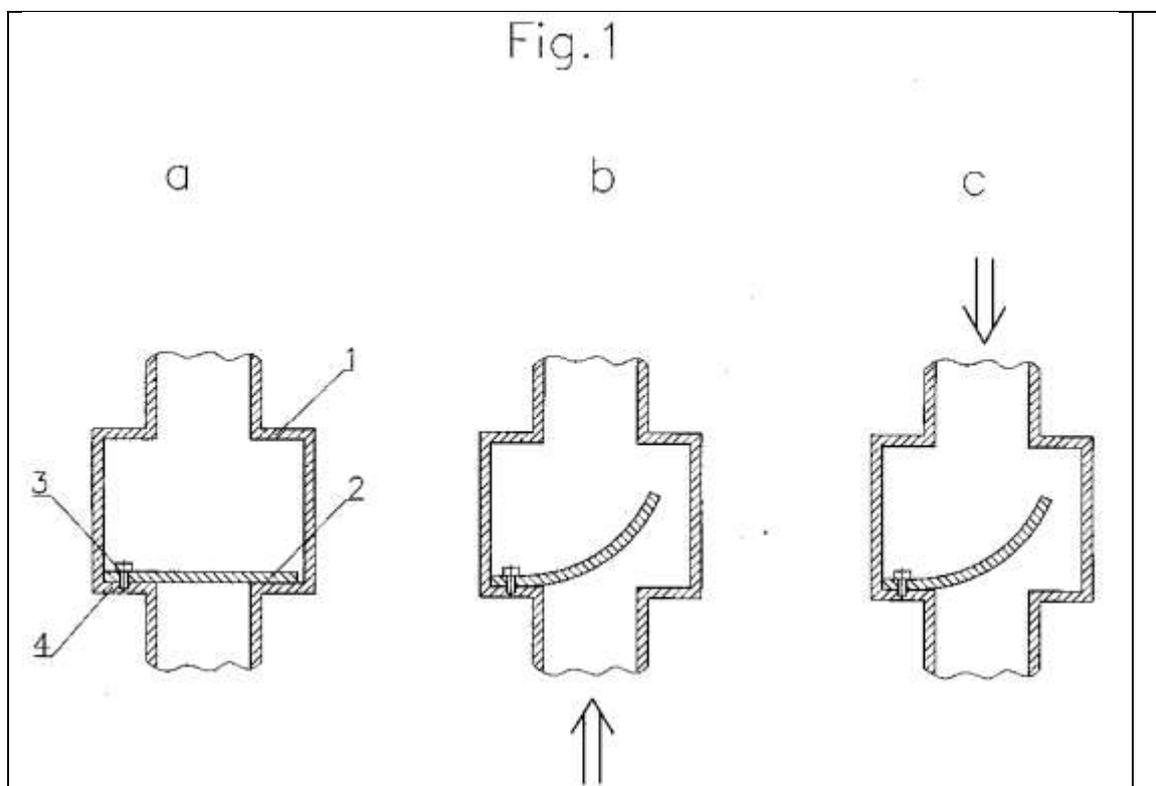


Fig.2

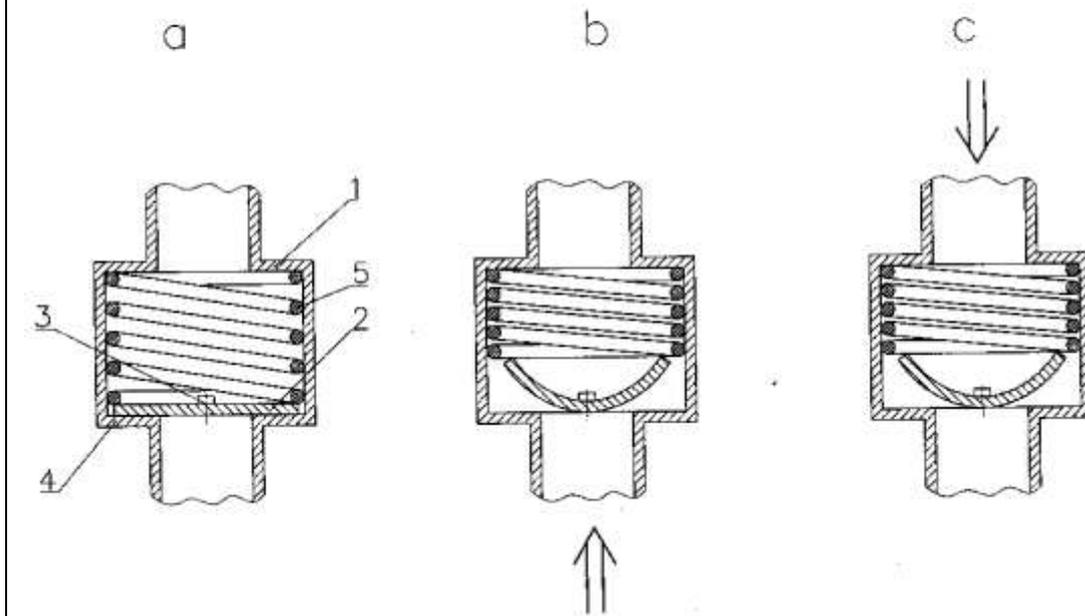


Fig. 3

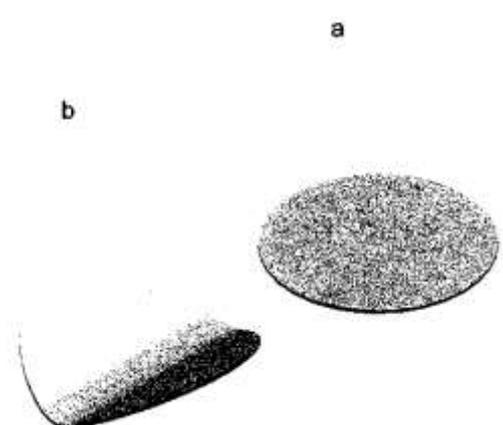


Fig. 4

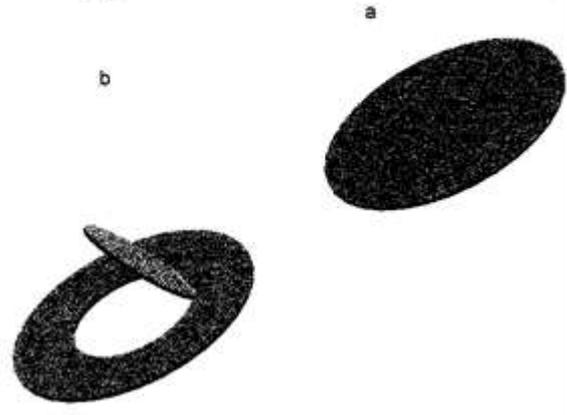


Fig. 5

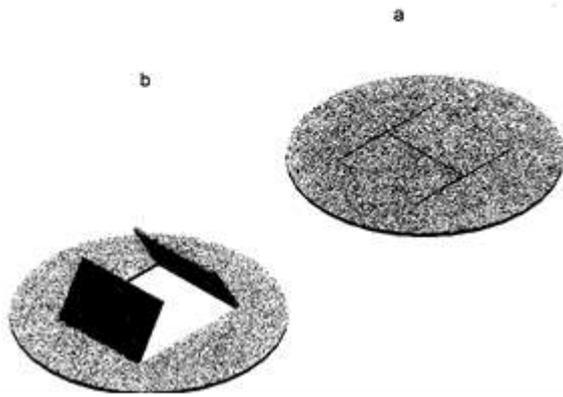


Fig. 6

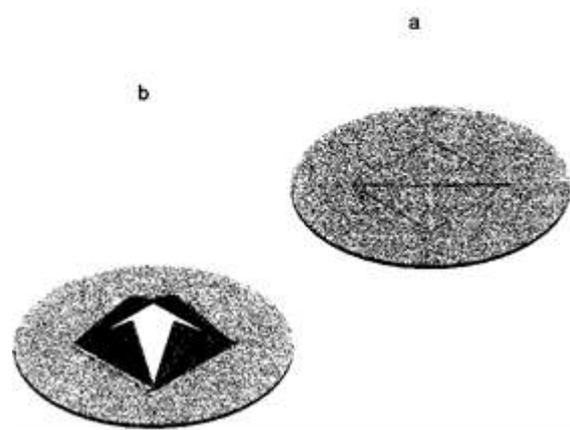
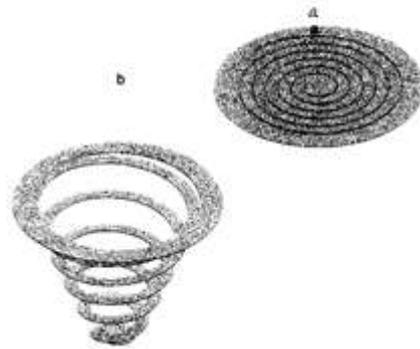
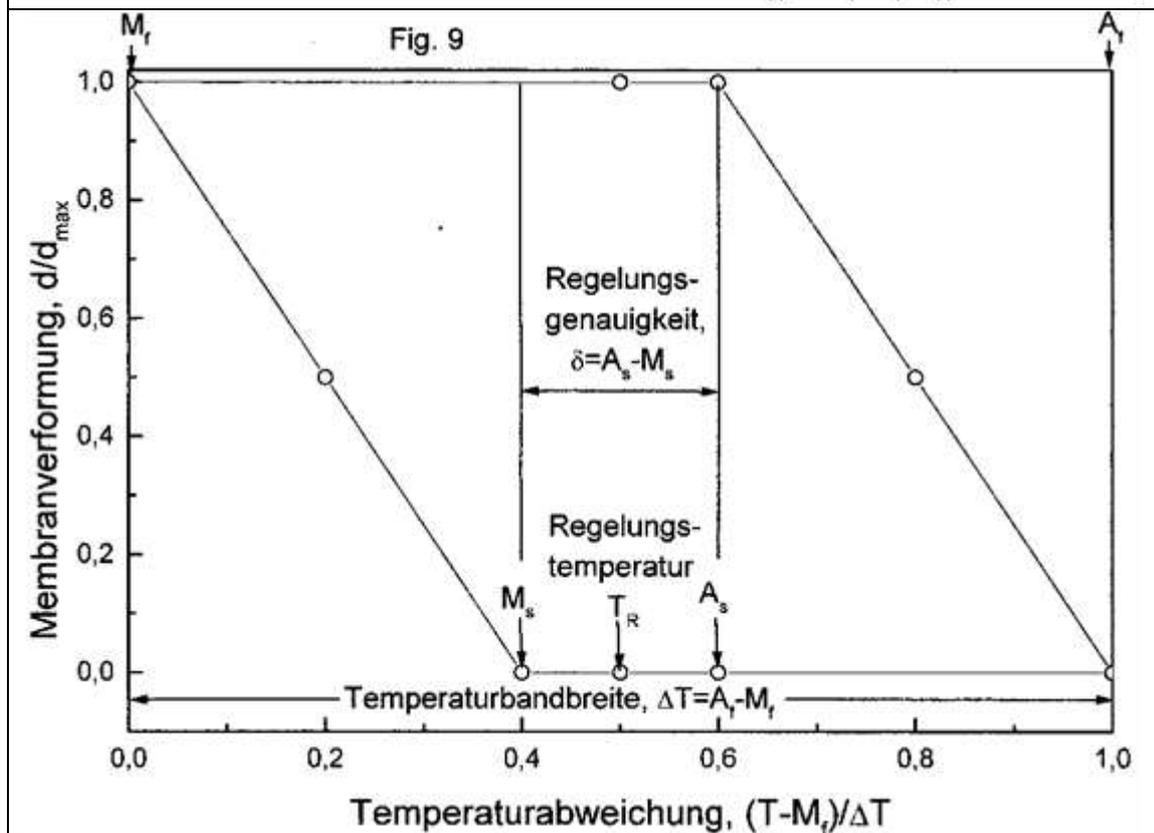
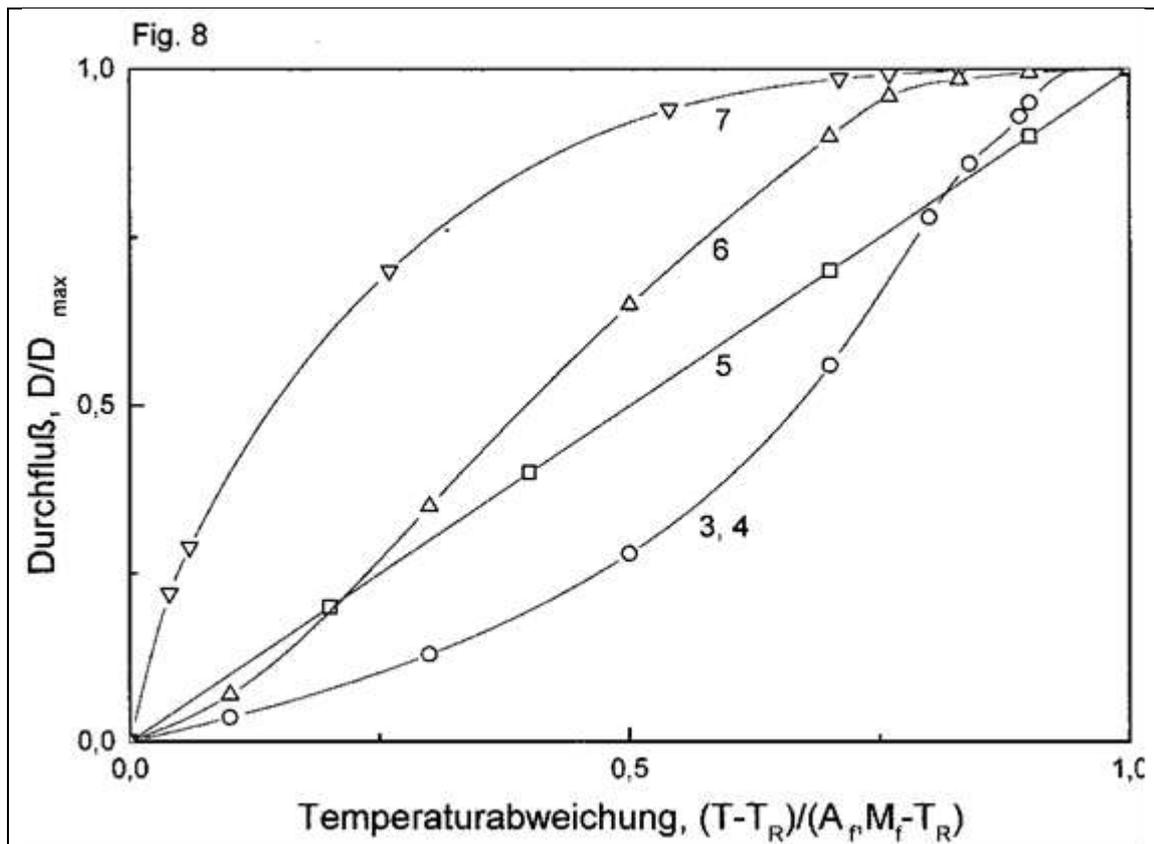


Fig. 7





Schutzansprüche:

1. Temperaturregelventil mit einer in den Körper (1) des Temperaturregelventils eingebauten, den Durchfluss steuernden Membran aus einer Memory-Legierung oder Memory-Membran (2), die durch ihre temperaturabhängigen Formänderungen den Durchfluss-Querschnitt des Temperaturregelventils und somit die Durchflussmenge des Heiz- bzw. Kühlmittels beeinflusst (*Fig. 1 a, b, c; 2 a, b, c*).
2. Temperaturregelventil nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Membran (2) aus einer Memory-Legierung mit einer schmalen Hysterese hergestellt wird, so dass die die Regelungsgenauigkeit δ bestimmte Temperaturdifferenz $A_s - M_s$ zwischen den Starttemperaturen der martensitischen Rückumwandlung A_s , bei der die Vergrößerung des Durchfluss-Querschnitts während einer Temperaturerhöhung einsetzt, und der Hinumwandlung M_s , bei der die Verringerung des Durchfluss-Querschnitts während einer Temperatursenkung einsetzt, weniger als 5°C beträgt (*Fig. 9*).
3. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Legierung eine Mehrkomponenten-Legierung auf der $(\text{Cu} - \text{Al})$ - bzw. NiTi -Basis ist und die Regelungstemperatur T_R , die Temperaturbandbreite $M_f - A_f$ (*Fig. 9*) und die Regelungsgenauigkeit $\delta = A_s - M_s$ des Regelventils durch die Zusammensetzung der Memory-Legierung einstellbar ist.
4. Temperaturregelventil nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Membran (2) den Zweiweg-Memory-Effekt aufweist und durch

die temperaturabhängigen reversiblen Bewegungen zwischen zwei ihr eingepprägten Tief- und Hochtemperaturformen den Durchfluss-Querschnitt und somit die Durchflussmenge des Heiz- bzw. Kühlmittels beeinflusst (*Fig. 1 a, b, c*).

5. Temperaturregelventil nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Membran (2) den Einweg-Memory-Effekt aufweist, sich bei einer Temperaturerhöhung des Heiz- bzw. Kühlmittels zur ihr eingepprägten Hochtemperaturform verformt und bei einer Temperatursenkung durch die elastische Kraft einer Gegenfeder (5) zu ihrer ursprünglichen Tieftemperaturform zurück verformt wird, so dass durch diese Formänderungen der Durchfluss-Querschnitt und somit die Durchflussmenge des Heiz- bzw. Kühlmittels beeinflusst wird (*Fig. 2 a, b, c*).
6. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 und 4, 5 dadurch gekennzeichnet, dass in der Memory-Membran (2) verschiedene Öffnungsprofile bzw. Öffnungsklappen eingeschnitten werden (*Fig. 4 – 7*), die verschiedene Durchfluss-Temperaturabweichungs-Charakteristiken des Regelventils (*Fig. 8*) verursachen.
7. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass der Memory-Membran (2) bzw. ihren Öffnungsklappen durch die plastische Verformung bei Temperaturen von 700°C bis 800°C , eine Hochtemperaturform eingepprägt wird, die bei der Erwärmung zustande kommt und entweder in Kühlsystemen zur Vergrößerung des Durchfluss-Querschnitts (*Fig. 1 b, 2 b*), also zur Ventilöffnung, oder in Heizsystemen zur Verringerung des Durchfluss-Querschnitts, also zur Ventilschließung (*Fig. 2a*) führt.
8. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Membran (2) in den Ventilkörper in einer bei tieferen Temperaturen durch martensitische Verformung veränderten Form bzw.

Form ihrer Öffnungsklappen eingebaut wird, die entweder in Kühlsystemen einen minimalen Durchfluss-Querschnitt (*Fig. 1 a, 2 a*) oder in Heizsystemen einen maximalen Durchfluss-Querschnitt (*Fig. 2 b*) ergibt.

9. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 bis 4 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass der Memory-Membran (2) bzw. ihren Öffnungsklappen der Zweiweg-Memory-Effekt durch wiederholte Thermozyklen mit wiederholten Formänderungen durch eine Außenkraft bei tieferen Temperaturen nach Anspruch 7 eintrainiert wird und sie dann nach Anspruch 8 in den Ventilkörper (1) eingebaut wird (*Fig. 1 a, b, c*).
10. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass in den Ventilkörper (1) eine elastische Gegenfeder (5) eingesetzt wird (*Fig. 2 a, b, c*), deren elastische Kraft der Rückstellungskraft der bei Erwärmung ihre Form ändernden Memory-Membran (2) entgegenwirkt ohne die Formänderung verhindern zu können, und die martensitische Verformung der Memory-Membran (2) bzw. der in die Memory-Membran (2) eingeschnittenen Öffnungsklappe dagegen zu ihrer Tieftemperaturform bei der Temperatursenkung befördert (*Fig. 2 a, b, c*).
11. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 und 4 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Membran (2) am Boden (4) des Ventilkörpers (1) mit einer oder mehreren Schrauben (3) befestigt wird (*Fig. 1, 2*).
12. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 und 4 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Membran (2) im Ventilkörper (1) so eingebaut wird, dass ihre Formänderung bzw. die Formänderung ihrer Öffnungsklappe bei einem Temperaturanstieg in die Durchflussrichtung des Heiz- bzw. Kühlmittels erfolgt (*Fig. 1 b und 2 b*).
13. Temperaturregelventil nach Ansprüche 1 und 4 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Membran (2) im Ventilkörper (1) so eingebaut

wird, dass ihre Formänderung bzw. die Formänderung ihrer Öffnungs-
klappe bei einem Temperaturanstieg gegen die Durchflussrichtung des
Heiz- bzw. Kühlmittels erfolgt (*Fig. 1 c und 2 c*).

8.5 Deutsches Gebrauchsmuster: „Zusammengesetzter, symmetrischer Biege- aktuator mit Memory-Elementen“

DE 202 01 578.5 vom 2.02.2002

Erfinder: Dr. V. Prieb, Dr. H. Steckmann

Gebrauchsmusterinhaber: Fa. „1st Memory Alloys GmbH“

Kurzfassung:

*Objekt der Erfindung (basiert auf wiederkehrendem Memory-Effekt durch Bias-
Gegenkraft von zwei Memoryelementen):*

Die Erfindung betrifft einen Memory-Biegeaktuator zum Erzeugen von periodi-
schen, symmetrisch wechselseitigen Biegebewegungen durch zeitgesteuerte
Stromimpulse.

Anwendungsbereiche: Robotertechnik, Automatisierung, Positionierung.

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft einen zusammengesetzten symmetrischen Memory-Bie-
geaktuator zum Erzeugen von periodischen wechselseitigen Biegebewegungen,
der aus zwei Streifen aus einer Memory-Legierung bzw. aus zwei Memory-Ele-
menten (1) und einer elastisch biegsamen, die beiden Memory-Elemente vonei-
nander elektrisch und thermisch gut isolierenden Zwischenschicht (2) besteht und
symmetrische Biegebewegungen in zwei Gegenrichtungen bei der wechselnden
Erwärmung eines der Memory-Elemente nach dem anderen durch elektrische
Stromimpulse aufweist.

Der auf diese Weise zusammengesetzte Memory-Aktuator wird durch einen
Umschalter an eine Stromquelle angeschlossen, sodass jedes Memory-Element
durch einen Umschalter in einen Stromkreis mit der Stromquelle abwechselnd

angeschlossen und durch periodische Stromimpulse erwärmt wird. Die Stromimpulse werden durch einen elektronischen Zeitgeber gesteuert. Um die Abkühlungsgeschwindigkeit der Memory-Elemente und dadurch die Arbeitsfrequenz des erfindungsgemäßen Memory-Aktuators zu vergrößern, kann der Memory-Aktuator mit seinem passiven, unbeweglichen Ende an einem Kühlthermostat angeschlossen werden.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Aktuatoren mit elektromechanischen Memory-Elementen bekannt. Ihrem Funktionsprinzip liegt eine Formänderung eines Memory-Elements bei seiner Erwärmung durch elektrischen Strom zugrunde, die in Translations- oder Rotationsbewegungen übersetzt wird.

In DE 198 43 739 A1 ist ein elastisches Gelenkelement beschrieben, das aus einem schlauchartigen Polymergrundkörper und aus einigen, in seine Wand eingebauten Memory-Drähten besteht. Durch die Erwärmung der vorverformten Memory-Drähte in verschiedenen Reihenfolgen können somit verschiedene Bewegungsarten erzielt werden. Die für die reversiblen und wiederkehrenden Bewegungen notwendige Wiederherstellung der martensitischen Rastverformung von Memory-Elementen erfolgt während der Abkühlungsstadien beim Ausschalten des elektrischen Stroms durch die Wirkung der elastischen Kraft des mit einer Flüssigkeit gefüllten Polymerrohres und durch den Druck dieser Flüssigkeit.

In DE 100 30 025 A1 ist eine Vorrichtung zur Positionierung eines Stellelements vorgelegt, die ein reversibel dehnbares und kontrahierbares elektromechanisches Element aus einer Memory-Legierung enthält, dessen Hinbewegung durch den elektrischen Strom mit steuerbarer Stromstärke und dessen Rückbewegung durch die elastische Kraft einer Gegenfeder beim ausgeschalteten Strom initiiert werden.

Ein Biegeaktuator mit großen Ablenkungen aus einem in ein elastisches Rohr eingebetteten Memory-Draht wird von Wang und Shahinpoor in „A new design

for a bending muscle with an embedded SMA wire aktuator“ (SPIE, Vol. 2715, 1996, 51-61) vorgeschlagen, in dem die martensitische Rastverformung eines aktiven Memory-Drahtes im Tieftemperaturzustand ebenfalls durch die elastische Kraft des Rohres wiederhergestellt wird.

In all diesen Lösungsvarianten wird also für die Wiederherstellung der Tieftemperaturform bzw. der martensitischen Rastverformung von Memory-Elementen während ihrer Abkühlung eine elastische Gegenkraft von einem passiven Bias-Element gebraucht, die während der Erwärmung entgegenwirkt, mit seiner elastischen Verformung linear zunimmt und dadurch die aktive Kraft des Aktuators stark reduziert.

Von denselben Autoren wird in „Design for shape memory alloy rotatory joint actuators using shape memory effect and pseudoelastic effect“ (SPIE, Vol.3040, 1997, 23-30) ein Drehaktuator dargelegt, in dem ein passiver Memory-Draht in seinem pseudoelastischen Zustand, anstatt einer normalen, linear elastischen Gegenfeder, einem anderen aktiven durch den elektrischen Strom zu erwärmenden Memory-Draht in seinem quasiplastischen Zustand entgegengesetzt wird. Dies lässt zwar die lineare Steigung der elastischen Gegenkraft vermeiden, aber das Spannungsniveau im passiven Memory-Draht, das für seine pseudoelastische Verformung notwendig ist, bleibt hoch, wodurch der Nutzungsgrad des Memory-Aktuators ebenfalls verringert wird.

Außer den oben bezeichneten Nachteilen weisen derartige Memory-Aktuatoren noch einen wesentlichen Nachteil auf. Ein Arbeitszyklus von diesen Aktuatoren besteht aus einem aktiven Erwärmungsstadium und einem nachfolgenden passiven Abkühlungsstadium, das wegen Wärmeaustauschbedingungen viel länger als das erste dauert. Dies bedeutet für alle bisher bekannten Aktuatoren mit aktiven Memory-Elementen, dass sie nicht nur auf die Kraft bezogene, durch die

Anwendung eines passiven elastischen Elements verursachte Asymmetrie, sondern auch die auf die Zeit bezogene Asymmetrie ihres Arbeitszyklus nachteilig aufweisen.

Der hier dargelegten Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Memory-Biegeaktuator zu entwickeln, der eine große Kraft ausübt bzw. große Ablenkungen leistet, in beide Biegerichtungen aktiv gesteuert werden kann und einen sowohl auf die Kraft als auch auf die Zeit bezogen symmetrischen Arbeitszyklus aufweist.

Erfindungsgemäß gelingt die Lösung dieser Aufgabe durch die Merkmale des unabhängigen Schutzanspruchs 1. Die für einen wechselseitig aktiv gesteuerten symmetrischen Aktuator geeignete Lösung nutzt den Memory- sowie den mit ihm verbundenen Krafteffekt von zwei quasiplastisch vorverformten, in einem auf die Rastverformung bezogenen Zwillingungsverhältnis zusammengesetzten Memory-Biegeelementen, welche bei ihrer wechselnden Erwärmung durch den elektrischen Strom gegeneinander wirken.

Die erfindungsgemäße vorteilhafte Zusammensetzung von zwei aktiven Memory-Elementen schließt die Verwendung eines passiven Bias-Elements aus und vereinfacht somit die Konstruktion des Aktuators.

Vorteilhafte Ausführungsformen und zweckmäßige Weiterbildungen der Erfindung sind in Unterschutzansprüchen 2-12 beschrieben.

Die erfindungsgemäße vorteilhafte Verwendung derselben Memory-Legierung mit den gleichen Umwandlungstemperaturen und Memory-Eigenschaften nach Schutzanspruch 2, der gleichen Biegeverformung zu der gleichen Hochtemperaturform nach Schutzanspruch 3, der gleichen martensitischen quasiplastischen Verformung bei der Raumtemperatur zu ihrer geraden Tieftemperaturform nach Schutzanspruch 4 sowie der Zusammensetzung der beiden Memory-Ele-

menten in einem Zwillingsverhältnis mit ihren einander entgegen gerichteten konkaven Seiten nach Schutzanspruch 5 die auf die Kraft und auf die Zeit bezogene Symmetrie des erfindungsgemäßen Aktuators gewährleistet.

Die erfindungsgemäße vorteilhafte durch eine isolierende Zwischenschicht nach Schutzansprüche 6, 7, drei elektrische Kontakte nach Schutzansprüche 8, 9 und den Anschluss an eine Stromquelle über einen Umschalter und einen elektronischen Zeitgeber nach Schutzanspruch 10 ermöglichte Verwendung des elektrischen Stroms zu Steuerung des erfindungsgemäßen Memory-Aktuators sowie der erfindungsgemäße vorteilhafte Anschluss seines passiven Endes an einem Kühlthermostaten nach Schutzanspruch 11 gewährleisten die kraft- und zeitsymmetrische Bewegungen des erfindungsgemäßen Memory-Aktuators mit einer bestimmten Frequenz und Produzieren einer großen nützliche Arbeit, was ihn als ein Antrieb für verschiedene Mechanismen nach Schutzanspruch 12 verwenden lässt.

Weitere Einzelheiten, Aufbaudetails und Funktionsbesonderheiten werden anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1. Eine der Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Memory-Aktuators in seiner neutralen Position (**a**) und zwei wechselseitigen Ablenkungspositionen (**b**, **c**).

Fig. 2. Hochtemperaturbiegeformen der beiden Memory-Elemente (1) mit Stärke $2t$ und mit einer Deflexion d , mit einem Deflexionsradius R_d (**a**, **b**), und dem Zusammenbau der beiden Memory-Elemente (**c**) in einem Zwillingsverhältnis zu dem erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuator mit einem angeschlossenen Kühlthermostat (4).

Fig. 3. Allgemeine Spannungs-Verformungs- (*quasiplastische Verformung des Martensits*) für die konvexe Zug- und für die konkave Druckseite (**a**), Verformungs-Temperatur- (*Verformung unter konstanter Last P*) (**b**) und der Spannungs-Temperatur- (*Rückstellungskraft*) (**c**) Diagramme von Memory-Biegeelementen.

Fig. 4. Arbeitszyklus-Diagramme: Zeitabhängigkeiten des elektrischen Stroms $I(\tau)$ und der relativen Temperaturen $\theta_{E1}(\tau)$, $\theta_{E2}(\tau)$ in Memory-Elementen

($E1$, $E2$) (**a**), der Deflexion $d(\tau)$ (**b**) und der relativen Kraft $\Phi = \frac{F}{F_{\max}}$ in einzelnen Memory-Elementen ($E1$, $E2$) und in dem zusammengesetzten Memory-Biegeaktuator (**c**).

Fig. 1 zeigt schematisch die Ausführungsform des erfindungsgemäßen vom elektrischen Strom betriebenen Memory-Aktuators (**a**) und seine Funktionsweise (**b**, **c**). Der Memory-Aktuator (**a**) besteht aus zwei Memory-Elementen (1), einer elastisch biegsamen, elektrisch und thermisch isolierenden Zwischenschicht (2) und einem Befestigungsbolzen (3), der gleichzeitig als ein elektrischer, an eine Stromquelle permanent angeschlossener Kontakt für die beiden Memory-Elemente (1) dient.

Zwei weitere elektrische Kontakte an den beweglichen Endungen der Memory-Elemente (1) werden wechselnd an dieselbe Stromquelle durch einen Umschalter und einen elektronischen Zeitgeber angeschlossen, die hier wie auch die Verdrahtung der Umschalter und die Stromquelle selbst nicht näher definiert werden. Eine Beaufschlagung des oberen Memory-Elements ($E1$) mit dem elektrischen Strom führt zu einem Ausschlag des erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuators mit einer bestimmten Deflexion d nach unten (**b**), während das Umschalten des elektrischen Stroms an das untere Memory-Element ($E2$) den Ausschlag des erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuators mit der gleichen Deflexion d nach oben (**c**) verursacht. In der weiteren Beschreibung werden die Arbeitsphasen im positiven (**b**) und im negativen Bereich gezeichnet (**c**).

Nähere Aufbaudetails des erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuators sind in Fig. 2 a, b, c dargestellt. Die beiden Memory-Elemente (1) mit der Stärke je $2t$ und der zu erwärmenden, aktiven Länge L_A (der Abstand zwischen den beiden elektrischen Kontakten eines der Memory-Elementen) werden zu einem Bogen mit dem gleichen Radius R_d plastisch verformt (**Fig. 2 a, b**). Diese plastische

Verformung kann auf zwei Wegen eingeprägt werden: Entweder werden die beiden bei der Raumtemperatur durch die leichtere martensitische quasiplastische Verformung gebogen und in einer diese Form fixierenden Vorrichtung bei ca. 800°C kurz gegläht, oder direkt bei der Temperatur ca. 800°C plastisch verformt.

Die beiden Seiten der Memory-Elemente sollen vor weiteren Behandlungen als konvex (*Zugseite*) und konkav (*Druckseite*) markiert werden. Die durch die plastische Verformung eingeprägte Hochtemperaturform wird dann bei der Raumtemperatur durch die martensitische quasiplastische Verformung zu der geraden Tieftemperaturform geändert. In dieser geänderten Tieftemperaturform werden die beiden Memory-Elemente (1) mit den als konkav markierten Seiten zu einander, also in einem Zwillingsverhältnis zusammengesetzt (**Fig. 2 c**) und mit einem Bolzen (3) befestigt, wobei zwischen den beiden Memory-Elementen (1) eine elastisch biegsame, elektrisch und thermisch gut isolierende Zwischenschicht (2) platziert wird, die mit beiden Memory-Elementen (1) in einem freigleitenden Kontakt ist. Der passive, mit dem Bolzen (3) befestigte Rand des erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuators kann mit einem Kühlthermostat (4), beispielsweise bei 0°C (**Fig. 2 c**) in einen guten thermischen Kontakt gebracht werden, damit eine größere und konstante Abkühlgeschwindigkeit der Memory-Elemente (1) erreicht wird.

Memory-Legierungen weisen eine begrenzte Ressource der martensitischen quasiplastischen oder pseudoelastischen Verformung $\varepsilon_{\text{max}}^M$, die etwa $0.05 \div 0.06$ in polykristallinen *NiTi*-FGL und $0.07 \div 0.09$ in (*Cu-Al*)-Basis $\langle 100 \rangle$ -Einkristallen betragen kann. Nach Erschöpfung dieser Ressource bei der Außenbelastung eines Memory-Elements wird die Fließgrenze der echten plastischen irreversiblen Verformung σ_y erreicht. Aus diesen Gründen darf die quasiplastische Rastverformung diese Grenze bei Arbeitszyklen mit Gesamtdeflexion $2d$ nicht

übersteigen. Das bedeutet für die ursprüngliche quasiplastische Verformung

$$\varepsilon_q = \frac{t}{R_d} \leq 0.5\varepsilon_{\max} \quad \text{oder für die Hochtemperaturform} \quad R_d \geq \frac{2t}{\varepsilon_{\max}}.$$

Fig. 3 zeigt die den Memory-Legierungen eigenen Diagramme, die das Funktionsprinzip des erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuators zu verstehen helfen. Das Spannungs-Verformungs-Diagramm (**Fig. 3 a**) zeigt die quasiplastische Verformung des Martensits bei Temperaturen $T \leq M_s$ (**Fig. 3 b**). Die quasiplastische Zug-Verformung (*der 1. Quadrant des Diagramms oben rechts: $0 - \sigma_{qy} - A - A'$*) entsteht an der konkaven Seite der Hochtemperaturform bei deren Veränderung zu der geraden Tieftemperatur-Einbauform, während die Druckverformung (*der 3. Quadrant des Diagramms unten links: $0 - \sigma_{qy} - B - B'$*) an der anderen konvexen Seite stattfindet. Auf den Achsen sind relative Spannungs- und Verformungseinheiten aufgetragen.

In den nachfolgenden Arbeitszyklen gilt das Diagramm (**Fig. 3 a**) nur für das abzukühlende Memory-Element E2 in Zusammenhang mit der Spannungsentwicklung in dem aufzuheizenden Memory-Element E1 (**Fig. 3 c**) während der Rückstellung seiner Rastverformung $\varepsilon_q = 0.5\varepsilon_{\max}$ beim Erwärmen über die Temperatur $T \geq A_s$ (**Fig. 3 b**). Sobald die Spannung des Memory-Elements E1 (**Fig. 3 c**) die Fließgrenze des Memory-Elements E2 im Punkt A (**Fig. 3 a**) erreicht, wird der Memory-Element E2 über seine ursprüngliche Rastverformung $\varepsilon_q = 0.5\varepsilon_{\max}$ entlang der Linie $A - C - C'$ bzw. der Linie $B - D - D'$ (**Fig. 3 a**) weiter bis zu der maximalen Verformung $\varepsilon_q = \varepsilon_{\max}$ durch die Spannung $\sigma(T = T_{\max}) = \sigma_{\max}$ (**Fig. 3 c**) quasiplastisch verformt.

Bei dem nachfolgenden Erwärmen des Memory-Elements E2 nun mit der Rastverformung $\varepsilon_q = \varepsilon_{\max}$ und Abkühlen des Memory-Elements E1 wird der Letztere nach dem gleichen Schema weiter bis zur seiner neuen Rastverformung $\varepsilon_q = \varepsilon_{\max}$ quasiplastisch verformt. In weiteren Arbeitszyklen wiederholt sich das Zusammenspiel der beiden Elemente symmetrisch zwischen:

$$-\varepsilon_{\max} \leq \varepsilon_q = +\varepsilon_{\max}$$

Figuren 4 a, b und c stellen die Zeitdiagramme der oben geschilderten Arbeitszyklen des erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuators in relativen Einheiten für

die Stromimpulse $I(\tau) = \frac{I(\tau)}{I_{\max}}$, für die Abkühlungs-Erwärmungsstadien

$\Theta(\tau) = \frac{T(\tau) - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}}$ der beiden Memory-Elemente, für die Deflexion

$d(\tau) = \frac{d(\tau)}{d_{\max}}$ des zusammengesetzten Memory-Biegeaktuators sowie für die

Kraftentwicklung $\Phi(\tau) = \frac{F(\tau)}{F_{\max}}$ sowohl in einzelnen Memory-Elementen als

auch in dem zusammengesetzten Memory-Biegeaktor schematisch dar.

Wird eins der beiden Memory-Elemente E1 mit einem, beispielsweise 2 Sekunden dauernden Stromimpuls beaufschlagt (**Fig. 4 a**, durchgezogene Linie I), steigt die Temperatur dieses Memory-Elements der gestrichelten Linie θ_{E1} entlang bis zu ihrem maximalen Wert $T_{E1} = T_{\max}$ ($\theta_{E1} = 1$). Während dessen befindet sich das andere Memory-Element E2 in dem Abkühlstadium der gepunkteten Linie θ_{E2} entlang bis zu ihrem minimalen Wert $T_{E2} = T_{\min}$ ($\theta_{E2} = 0$). Der Me-

memory-Biegeaktuator schlägt dabei mit einer Deflexion $d(\tau) = \frac{d(\Theta(\tau))}{d_{\max}}$ im Bereich $0 \leq d(\tau) \leq 1$ zu einer Seite (**Fig. 1 b**) aus.

Wird der elektrische Strom auf das andere Memory-Element E2 umgeschaltet (**Fig. 4 a**, durchgezogene Linie I in dem unteren negativen Bereich), findet die Temperaturänderung in den beiden Memory-Elementen in einer umgekehrten Reihenfolge statt, und der Memory-Biegeaktuator schlägt nach einer Zeitverzögerung $\Delta\tau$ mit der Deflexion im Bereich $-1 \leq d(\tau) \leq 1$ aus.

Danach beginnen neue Arbeitszyklen mit der gleichen Deflexion $-1 \leq d(\tau) \leq 1$. Die Zyklusperiode von $\tau_c = 4s$ in diesem Beispiel mit einer willkürlich gewählten Stromimpulsdauer von $\tau_I = 2s$ entspricht einer Arbeitsfrequenz von $f_{MA} = 1/\tau_c = 0.25Hz$. Diese Frequenz ist aber über eine Größenordnung höher des von Memory-Legierungen zu leistenden Grenzfrequenzwerts von $0.01Hz$ (V. Prieb. *The limiting of the response time of shape memory alloy actuators by transformation rate. Report to the "Readings on the materials with shape memory and superelasticity effects, 24.-25. May 2000, Kiev"*, Kiev 2000).

Die Arbeitsfrequenz des erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuators kann zwar dadurch erhöht werden, dass die komplette Hinumwandlung des passiven Memory-Elements durch seine langsame Abkühlung nicht nötig ist. Die Wiederherstellung der martensitischen Rastverformung des abzukühlenden Memory-Elements kann bereits in pseudoelastischem Temperaturbereich $T > A_f$ durch die Rückstellungskraft des anderen Memory-Zwillingselements erfolgen, sobald die mit der Temperaturerhöhung steigende Rückstellungskraft $S_{ME} \cdot \sigma_{E1}(T \uparrow)$ des aktiven Memory-Elements E1 die Kraft zum Überwinden der mit der Temperatur sinkenden Fließgrenze $\sigma_{py}^{E2}(T \downarrow)$ der pseudoelastischen Verformung des

passiven Memory-Zwillingselements E2 erreicht:

$$S_{ME} \cdot \sigma_{E1}(T \uparrow) \geq S_{ME} \cdot \sigma_{py}^{E2}(T \downarrow). \quad (1)$$

Wenn die Stromstärke so eingestellt wird, dass die Erwärmungszeit auch für die Abkühlung eines Memory-Zwillingselements bis zur Temperatur M_s ausreicht, besteht der Arbeitszyklus des erfindungsgemäßen Memory-Aktuators aus den einander gleichen Erwärmungszeiten der beiden Zwillingselemente und ist dadurch zeitsymmetrisch.

Die Zeitverzögerung $\Delta\tau$ zwischen den Kehrpunkten auf den Deflexion- und Kraft-Zeit-Diagrammen des erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktuators (**Fig. 4 b, c**) wird durch die zum Erreichen der Spannungsgleichheit (7.5.1) notwendige Zeit bestimmt. Die für einen Erwärmungs-Abkühlungszyklus eines der Memory-Elemente (**Fig. 4 a**) benötigte Gesamtzeit τ_{ME} ist von der Abkühlungs- (\dot{T}_c) und Erwärmungs- (\dot{T}_h) Geschwindigkeiten sowie von der maximalen Temperatur T_{\max} (**Fig. 3 c**), von der Hysteresebreite ΔT der martensitischen Umwandlung (**Fig. 3 b, c**) und von der minimalen Temperatur (T_{\min}) abhängig:

$$\tau_{ME} = \tau_h + \tau_c = \frac{T_{\max} - (T_{\min} + \Delta T)}{\dot{T}_h} + \frac{T_{\max} - (T_{\min} + \Delta T)}{\dot{T}_c}. \quad (2)$$

Ein Arbeitszyklus (*Arbeitsperiode* τ_{MA}) des erfindungsgemäßen Memory-Aktuators besteht andererseits aus der Deflexionszeit von negativen in den positiven Bereich τ_d und zurück sowie aus zwei Verzögerungszeiten $\Delta\tau$ dazwischen (**Fig. 4 b**);

$$\tau_{MA} = 2(\tau_{d\pm} + \Delta\tau) = \tau_{ME} \quad (3)$$

Aus den Gleichungen (7.5.2) und (7.5.3) folgt also: Je näher die Temperaturen T_{\min} und T_{\max} zueinander liegen, je kleiner die thermische Umwandlungshysterese ΔT und je größer die Abkühlungs- \dot{T}_c und Erwärmungsgeschwindigkeiten \dot{T}_h sind, desto kleiner ist die Zeitverzögerung $\Delta\tau$ zwischen den Kehrpunkten eines Arbeitszyklus und desto kürzer somit die Arbeitsperiode des erfindungsgemäßen zusammengesetzten Memory-Biegeaktuators.

Die durch den erfindungsgemäßen Memory-Biegeaktor nützliche Arbeit wird von dem aktiven Memory-Element durch die nach der quasiplastischen Rastverformung seines Zwillingselements überschüssige Kraft $F_{MA} = S_{ME} \cdot \Delta\sigma$ auf dem Weg $2d$ geleistet:

$$A_{MA} = S_{ME} \cdot [\sigma_{\max} - (\sigma_{qy} + k_q \cdot \varepsilon_q)] \cdot 2d = 2t \cdot b_{ME} \cdot \Delta\sigma \cdot 2d, \quad (4)$$

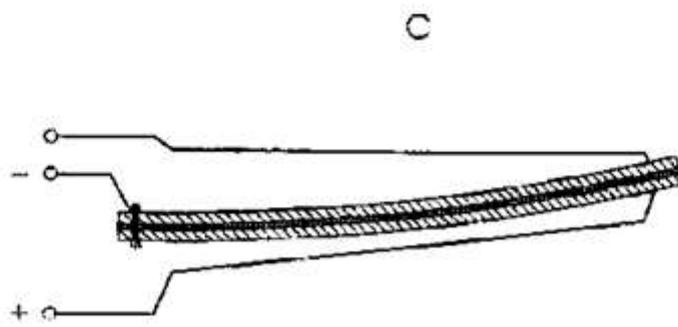
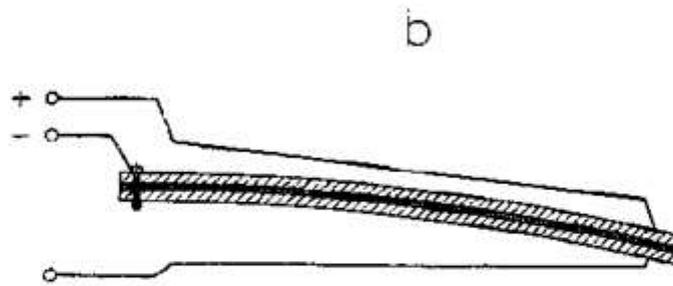
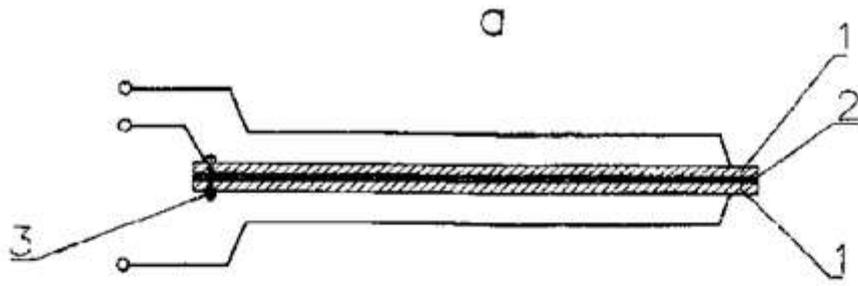
Wobei b_{ME} die Breite der Memory-Elemente ist. Diese Arbeit hängt also linear von der maximalen Rückstellungsspannung und von der Geometrie der Memory-Elemente (*ihre Stärke und Breite*) ab. Es ist daher vorteilhaft, dass die Fließlinie $\varepsilon_q(\sigma)$ bei Memory-Legierungen normalerweise einen sehr kleinen Quasiplastizitätskoeffizienten $k_q = \frac{d\sigma}{d\varepsilon_q}$ aufweist, sodass die Spannungsdifferenz $\Delta\sigma = k_q \cdot \varepsilon_q$ sehr klein ist.

Erhöhung der Leistung $P_{MA} = A_{ME} / \tau_{MA} = A_{ME} \cdot f_{MA}$ durch diese Parameter ist durch mehrere Grenzbedingung wie die für maximale Spannung $\sigma_{\max}(T) < \sigma_y$, welche die Fließgrenze der echten plastischen Verformung bei der Temperaturerhöhung nicht übersteigen darf. Eine Leistungserhöhung durch Vergrößerung des Querschnitts ist dadurch begrenzt, dass sie zu Steigerung der

Masse $m_{MA} = 2t \cdot b_{ME} \cdot L_A \cdot \rho$ des Memory-Aktuators aus einer Memory-Legierung mit der Dichte ρ und somit seine Trägheit (*Senkung der Arbeitsfrequenz f_{ME}*) besonders durch ein verlängertes Abkühlungsstadium führt. Es bedarf also je nach Aufgabe des erfindungsgemäßen zusammengesetzten Memory-Biegeaktor – maximale Kraft oder maximale Deflexion – einer sorgfältigen Optimierung dieser zusammenhängenden Parameter.

Hierzu 4 Zeichnungen

Fig.1



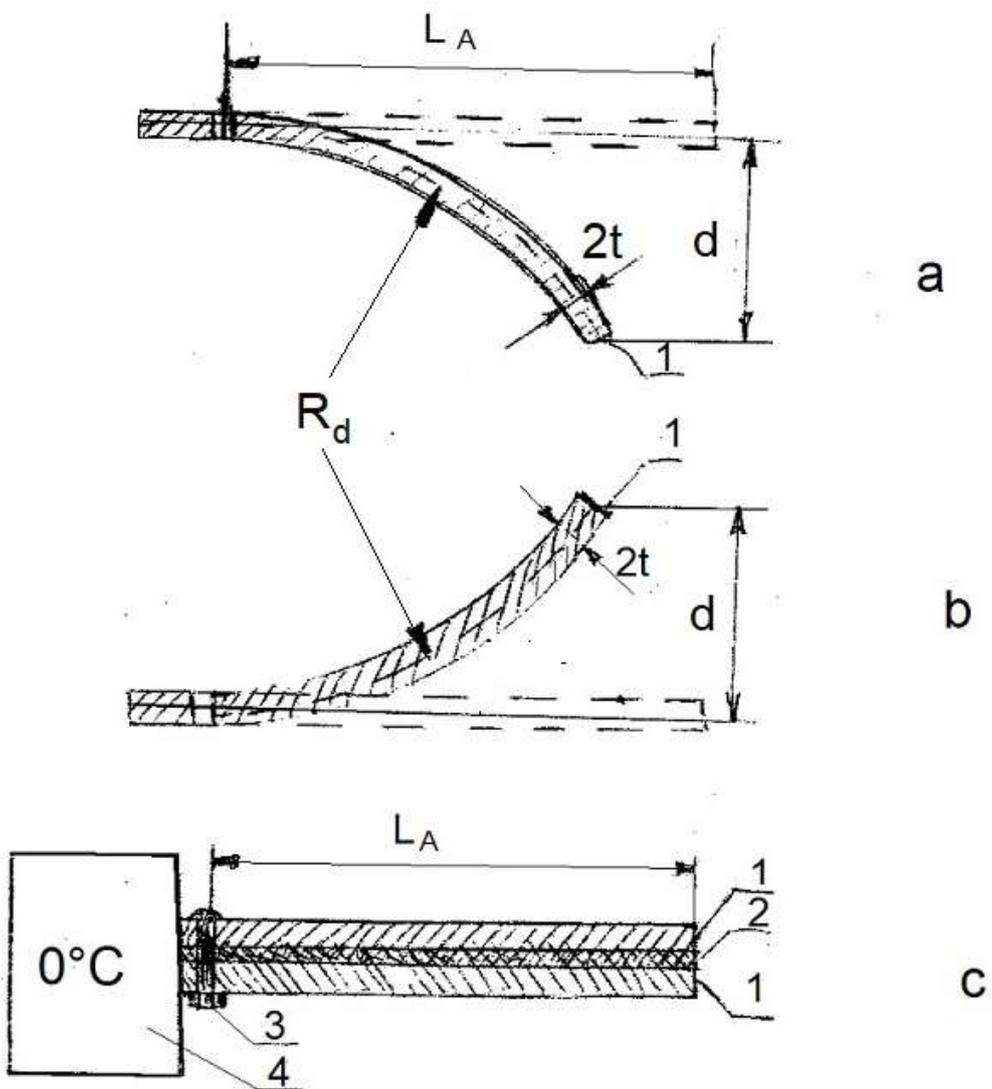
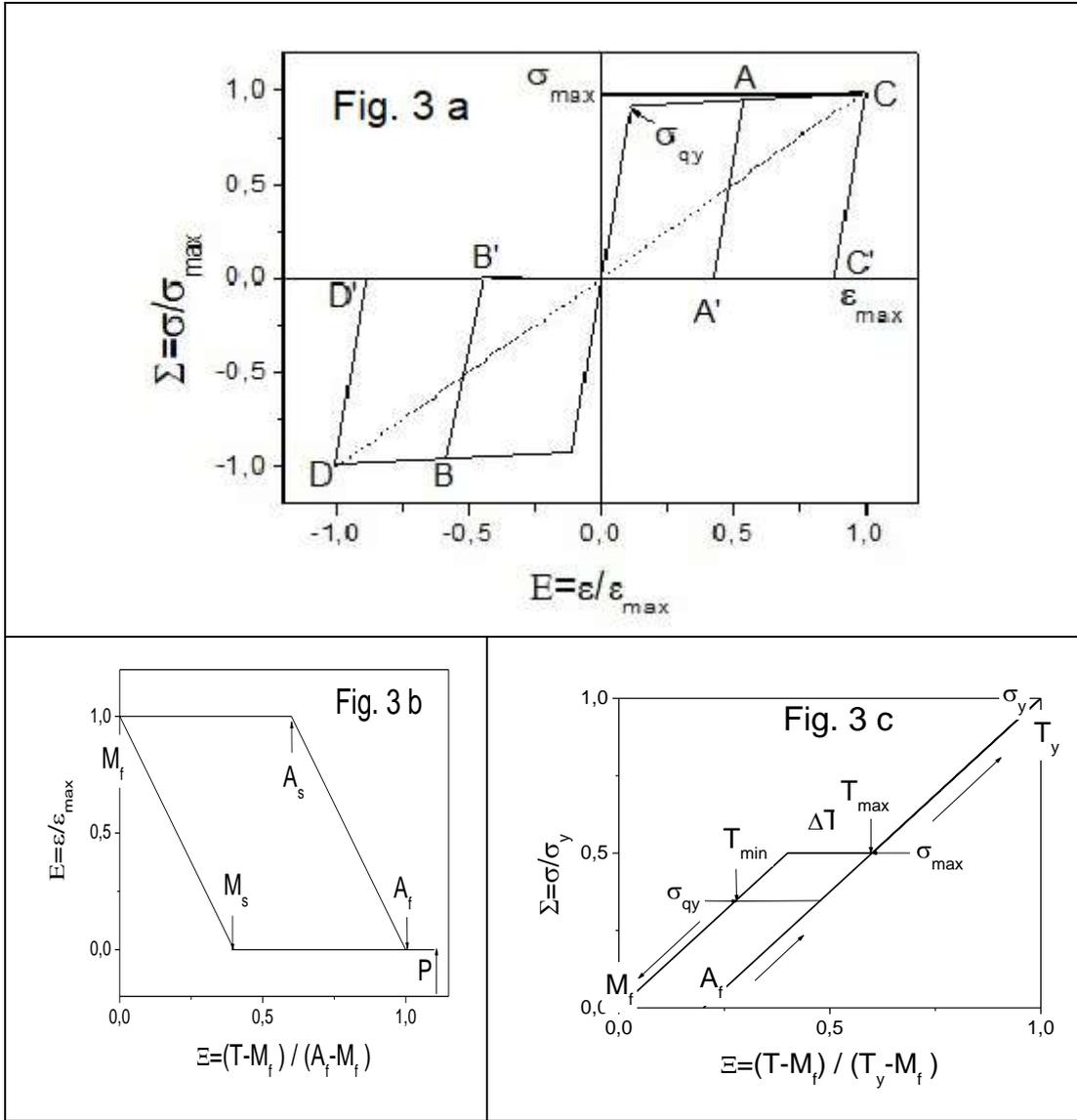
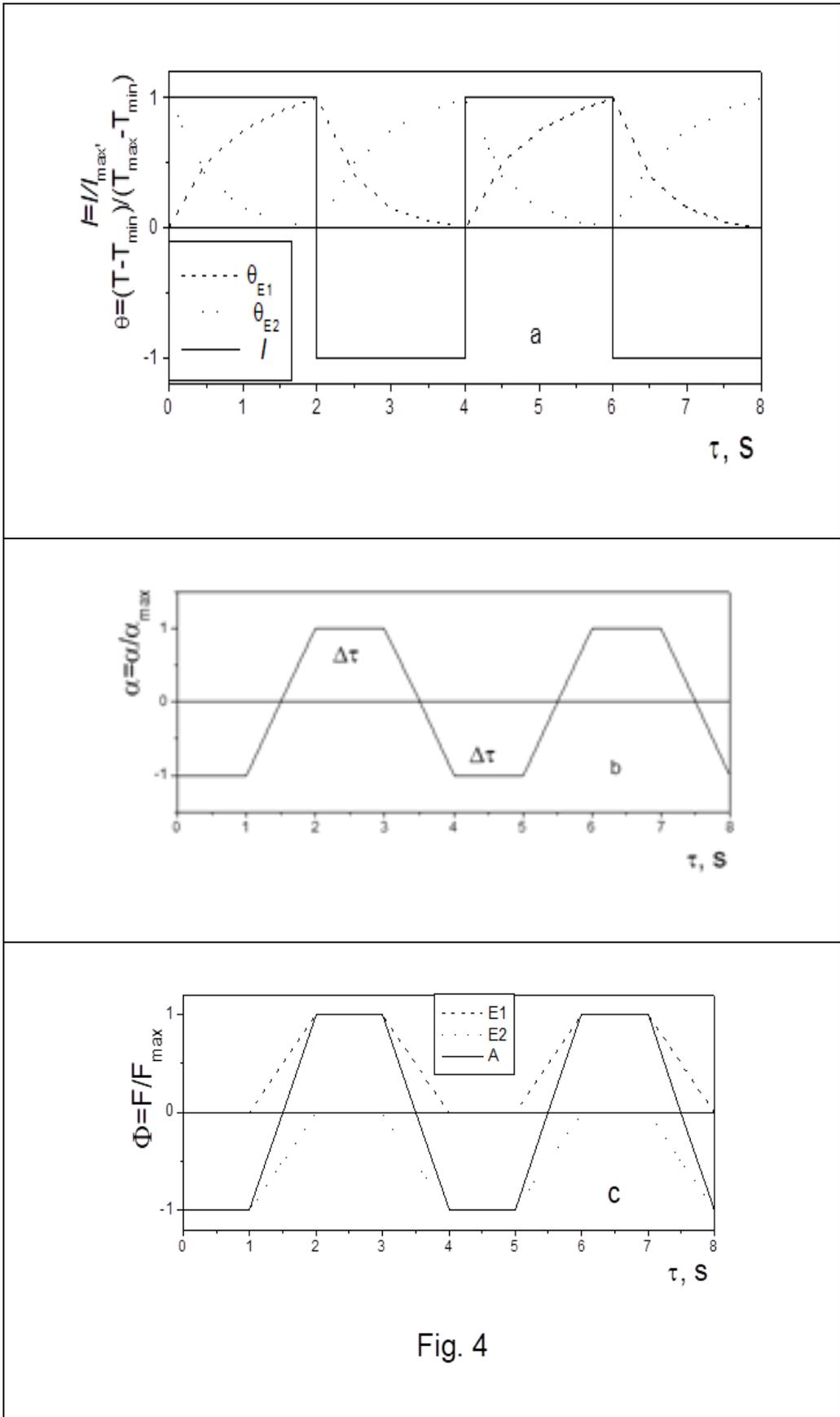


Fig. 2





Schutzansprüche

1. Aktuator zum Erzeugen von periodischen Biegebewegungen dadurch gekennzeichnet, dass der Aktuator aus zwei Elementen aus einer Memory-Legierung oder Memory-Elementen (1) besteht, die durch die elektronisch gesteuerten Stromimpulse wechselhaft und getrennt erwärmt werden (**Fig. 1 a, b, c**).

2. Aktuator nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Memory-Elemente (1) aus derselben Memory-Legierung mit denselben Umwandlungstemperaturen und Memory-Eigenschaften besteht.

3. Aktuator nach Ansprüche 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass den Memory-Elementen (1) durch die gleiche plastische Biegeverformung die gleiche Hochtemperaturform (**Fig. 2 a, b**) eingeprägt wird.

4. Aktuator nach Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass die plastisch eingeprägte Hochtemperaturform der beiden Memory-Elemente (1) durch die quasiplastische martensitische Verformung bei der Raumtemperatur zu ihrer geraden Tieftemperaturform (**Fig. 2 c**) geändert wird.

5. Aktuator nach Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Memory-Elemente (1) in ihrer geraden Tieftemperaturform in einem Zwillingenverhältnis zusammengesetzt werden, sodass die ihre Hochtemperaturform bestimmten Krümmungsradien bzw. ihre konkaven Seiten einander entgegen gerichtet sind (**Fig. 2 c**).

6. Aktuator nach Ansprüche 1 und 5 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den beiden Memory-Elementen (1) eine dünne elastisch biegsame Zwischenschicht (2) gesetzt wird (**Fig. 1 a, b, c und Fig. 2 c**).

7. Aktuator nach Ansprüche 1, 5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass die elastisch biegsame Zwischenschicht (2) aus einem elektrisch und thermisch gut isolierenden Werkstoff besteht.

8. Aktuator nach Ansprüche 1, 5 und 6 dadurch gekennzeichnet, dass die beiden durch eine Zwischenschicht (2) getrennten Memory-Elemente (1) an ihrem passiven Rand beispielsweise mit einem Bolzen (3), zusammengebunden werden, wobei der Bolzen (3) gleichzeitig als ein elektrischer Kontakt für die beiden Memory-Elemente (1) gestaltet wird (**Fig. 1**).

9. Aktuator nach Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass jedes der beiden Memory-Elemente (1) an ihrem anderen, aktiven Rande mit einem elektrischen Kontakt versehen wird.

10. Aktuator nach Ansprüche 1 und 5 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass eine Stromquelle durch einen Zeitgeber und einen Umschalter an die beiden Memory-Elemente (1) angeschlossen wird, sodass jedes der beiden Memory-Elemente (1) wechselhaft nacheinander durch die Stromimpulse erwärmt wird, wobei die Impulsdauer durch einen elektronischen Zeitgeber gesteuert werden.

11. Aktuator nach Ansprüche 1 und 10 dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Memory-Elemente an ihrem passiven, zusammengebundenen Rande mit einem Kühlthermostat durch einen guten Wärmekontakt verbunden sind (**Fig. 2 c**).

12. Aktuator nach Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass er als ein Antrieb für verschiedene Mechanismen verwendet wird, indem er eine maximale Kraft $F_{\max} = (\sigma_y - \sigma_{py}) \cdot S_{ME}$ auf einem maximalen Weg $2d_{\min}$ wiederholt ausübt und dadurch eine Arbeit

$A_{MA} = (\sigma_y - \sigma_{py}) \cdot S_{ME} \cdot 2d_{\max}$ leistet.

9 Nomenklatur

Abkürzungen:

AE Akustische Emission

DSC Differential Scanning Calorimetry

DIL Dilatometrie

FGL Formgedächtnislegierung(en)

HT Wärmebehandlung

REM Rasterelektronenmikroskopie

TEM - Transmissionselektronenmikroskopie

RPM **R**eturn **P**oint **M**emory

SMART **S**tep-wise **M**artensite to **A**ustenite **R**eversible **T**ransformation

TAME **T**hermal **A**rrest **M**emory **E**ffect

(i) invariante Scherebene

fzk, fcc kubisch flächenzentriert

fzt, fct tetragonal flächenzentriert

pcc partielle Abkühlungszyklen

pch partielle Erwärmungszyklen

x-Ray Röntgenstrahl

Tief- oder hochgestellte Indizes:

a Aktuator

ad adiabatisch

A Austenit

A' metastabiler Austenit

A'M^P Austenit-Martensit-Phasengrenzen

A'+M^P Austenit-Martensit-Zweiphasenzustand

A'→M^P Austenit-Martensit-Umwandlung

B energetische Barriere

B Bruchgrenze

B2 als *CsCl* geordneter Austenitstruktur

B19 orthorombischer Martensit

B19' orthorombischer Martensit mit monokliner Verzerrung

c komplett

c, h Kühlen, Heizen

cr kritischer Wert

δ die kleinste Abweichung

d Deflexion eines FGL-Biegeaktuators

DO_3 als Fe_3Al geordnetes Austenitstruktur
 el elastisch bzw. Elektronen
 E Memory-Einsatz
 fy ferroelastisches Fließen
 $[hkl]$ Millersche Indizes
 i Zyklusnummer
 l latente Hysterese
 M Martensit
 M^m Martensitmakromonodomäne
 M_m^m Martensitmikromonodomäne
 M^+ Zugmonodomäne
 M^- Druckmonodomäne
 M^\pm Monodomänenmischung
 M^P Martensitpolydomäne
 ME Memory-Element
 MA Memory-Aktuator
 p pseudoelastisch
 py pseudoelastisches Fließen
 q quasiplastisch
 qy quasiplastisches Fließen
 R elektrischer Widerstand
 R rhomboedrischer Martensit in $NiTi$ -FGL
 $9R$ rhombischer Martensit in Cu -Basis FGL
 s erweicht (*softened*) bzw. stabilisiert
 sf Stapelfehler
 t, c Zug, Druck
 T thermisch, thermoinduziert
 y echtes plastisches Fließen

Symbole und Maßeinheiten

Lateinische Symbole:

$a [J \cdot kg^{-1}]$ spezifische mechanische Arbeit
 $A [J]$ mechanische Arbeit
 $A [m^2]$ Angriffsfläche
 $A_H [-]$ Asymmetriemaß von dilatometrisch ermittelten Hystereseschleifen

$A_s, A_s' [^{\circ}C]$ zu $z = 1$ extrapolierte und gemessene Start-Temperaturen der martensitischen Rückumwandlung
 $A_f, A_f' [^{\circ}C]$ zu $z = 0$ extrapolierte und gemessene Finish-Temperaturen der martensitischen Rückumwandlung
 $A_{sf} [m^2]$ Stapelfehlerfläche
 $b [m]$ Burgers-Vektor
 \bar{b}_l durchschnittliche Lamellenbreite in prämartensitischem Temperaturbereich
 $b_{tr} [m]$ Breite der Übergangszone
 $\vec{B} [T]$ magnetische Induktion
 $B_R [T]$ Restmagnetisierung (*Remanenz*)
 $B [m]$ Breite eines Martensitbands
 $C [MPa]$ Elastizitätskonstante
 $d [m]$ Durchmesser des Memory-Drahts
 $D [m]$ Durchmesser der runden Angriffsfläche bzw. der Keramikperlen bei Memory-Mäanderherstellung
 $D_0 [MPa]$ Laplas'scher Druck
 $c_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$ isobare spezifische Wärmekapazität
 $\vec{e} [m]$ Schervektor
 $E_0 [eV]$ Beschleunigungsenergie von Elektronenimpulsen
 $E_{el} [J]$ elastische Energie
 $E_{pl} [J]$ plastische Energie
 $E_{total} [J]$ totale Energie
 $E_{int} [J]$ Wechselwirkungsenergie

 $f_a [Hz]$ Aktionsfrequenz der FGL-Aktuatoren
 $f [J]$ spezifische freie Energie
 $f_{ch} [J]$ chemische treibende Kraft
 $f_{nch} [J]$ nicht chemische treibende Kraft
 $f_{dis} [J]$ dissipative treibende Kraft
 $\vec{F} [N]$ Kraft
 $F^X [J]$ freie Energie des X -Zustands
 $\Delta F^{XY} [J] = F^X - F^Y$ Differenz der freien Energien zwischen X - und Y -Zuständen
 $G [MPa]$ Schubmodul

$G_{eff}^{A'+M^p}$ [MPa] effektiver Schubmodul
 $h[W]$ in DSC gemessener Wärmefluss
 $h[MPa]$ Dissipationsparameter für Systeme mit Reibung
 $\vec{H}[A \cdot m^{-1}]$ magnetische Feldstärke
 $H_c[A \cdot m^{-1}]$ Koerzitivkraft, Koerzitivfeldstärke
 $I[A]$ elektrischer Strom
 $I_s[A]$ Kurzschlussstrom
 $I_N[A]$ Nennstrom
 $I_{AE}[imp \cdot s^{-1}]$ Intensität der akustischen Emission
 $I_{[hkl]}[imp \cdot s^{-1}]$ Intensität eines $[hkl]$ -Röntgenreflexes
 $j_{el}[A/m^2]$ Stromdichte eines Elektronenimpulses
 $J[A^2 \cdot s]$ Joule-Integral
 $k_a^I[-]$ Akkommodationsgrad aufgrund vom strukturellen Akkommodationsmechanismus
 $k_a^{II}[-]$ Akkommodationsgrad aufgrund vom morphologischen Akkommodationsmechanismus
 $k_c[-]$ Umwandlungs-Unvollständigkeitsparameter
 $k_T[\Omega \cdot m \cdot K^{-1}]$ Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands
 $k_{sf}^{M^p}$ [MPa] spezifische (*pro Volumeneinheit*) Stapelfehlerenergie
 $k_f[J \cdot kg^{-1}]$ energetischer Ferroelastizitätskoeffizient
 $k_p[J \cdot kg^{-1}]$ energetischer Pseudoelastizitätskoeffizient
 $k_q[J \cdot kg^{-1}]$ energetischer Quasiplastizitätskoeffizient
 $k_R[\Omega]$ Linearitätskoeffizient der Funktion des elektrischen Widerstands von der Verformung
 $k_T^{XY}[J \cdot kg^{-1}]$ energetischer Thermoelastizitätskoeffizient
 $k_T[J \cdot kg^{-1}]$ energetischer Thermoelastizitätskoeffizient einer symmetrischen Hystereseschleife
 $k_T^l[J \cdot kg^{-1}]$ dissipierte Energie latenter thermischer Hysterese
 $k_{sf}^{M^p}$ [MPa] spezifische Stapelfehlerenergie
 $k_{A_f}, k_{M_f}[s]$ Koeffizienten der Hystereseerweiterung durch Erhöhung der Skangeschwindigkeit

$K_{el} [J]$ spezifische elastische Energie der Phasengrenzen
 $K_{12} [-]$ x-Ray-Intensitätsumverteilungsfaktor
 $L [m]$ Länge
 $L_0 [m]$ Ausgangslänge
 $\Delta L [m]$ Längeänderung
 $m [kg]$ Masse einer FGL-Probe
 \bar{m}^{M^P} Durchschnittsmaße einer Martensitpolydomäne
 $M_s, M_s' [^\circ C]$ zu $z=0$ extrapolierte und gemessene Starttemperaturen martensitischer Hinumwandlung
 $M_f, M_f' [^\circ C]$ zu $z=1$ extrapolierte und gemessene Finishtemperaturen martensitischer Hinumwandlung
 $n_l [-]$ Lamellenanzahl in prämartensitischem Temperaturbereich
 $N^{M^P} [-]$ Anzahl von Martensitpolydomänen
 $N_{AE} [-]$ Anzahl von akustischen Impulsen
 $p [N \cdot m^{-2}]$ mechanische Druck
 $P [N]$ mechanische Außenlast
 $Q(X) [J \cdot m^{-1}]$ Elektronenenergieverluste
 $Q_J [J]$ Joule'sche Wärme
 $q^{XY} [J \cdot kg^{-1}]$ spezifische XY -Umwandlungswärme
 $Q^{XY} [J]$ latente Wärme der Umwandlung zwischen x - und y -Phasen
 $r_{tw} [-]$ Umorientierungsfaktor
 $R^X [\Omega]$ elektrischer Widerstand
 $\Delta R^{XY} [\Omega]$ Widerstandsdifferenz zwischen X - und Y -Phasen
 $R_{eff} [m]$ effektive Eindringtiefe der Elektronen
 $S [m^2]$ Querschnitt
 $S_{sf} [m^2]$ Gesamtfläche eines Stapelfehlers
 $S^X \left[\frac{J}{K} \right]$ Entropie Phase X pro Masseneinheit
 $S_{config} \left[\frac{J}{K} \right]$ Konfigurationsentropie
 $S_{vib} \left[\frac{J}{K} \right]$ Vibrationsentropie

$\Delta s^{XY} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$ Entropiedifferenz zwischen x - und y -Phasen pro Masseneinheit
 $\Delta s \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$ Mittelwert der Entropiedifferenz zwischen x - und y -Phasen pro Masseneinheit
 $t[s]$ Zeit
 $t_{imp}[s]$ Impulsdauer
 $T[^\circ C, K]$ Temperatur
 $T_b[^\circ C]$ Körpertemperatur
 $T_N[^\circ C]$ Neel-Temperatur
 $T_t[^\circ C]$ Temperatur der $fcc \leftrightarrow fct$ -Umwandlungen bzw. Testtemperatur
 $T_0[K]$ globale Gleichgewichtstemperatur zwischen dem Austenit und einer Martensitmonodomäne
 $T_0'[K]$ lokale Gleichgewichtstemperatur zwischen A' und Martensitpolydomänen
 $T_a[^\circ C]$ Aktivierungs-, Anlasstemperatur
 $T_m[^\circ C]$ Messtemperatur
 $T_m[^\circ C]$ Schmelztemperatur
 $T_s[^\circ C]$ Softeningtemperatur
 $T_R[^\circ C]$ Regeltemperatur
 $\dot{T}[K \cdot s^{-1}]$ Scangeschwindigkeit
 $\Delta T_{0,5}[^\circ C]$ Breite thermischer Hysterese bei $z = 0.5$
 $U_{ep}[J]$ Wechselwirkungsenergie zwischen Strahlelektronen und FGL-Elektronen-Phononen-System
 $U_e[V]$ Beschleunigungsspannung der Elektronen
 $\Delta U[V]$ Spannungsfall an einem elektrischen Widerstand
 $U[J] \equiv F(T = 0)$ innere Energie
 $U(r)[J]$ Lenard-Jones-Wechselwirkungspotential
 $U_a(T)[J]$ Aktivierungsenergie
 $\bar{u}_{el}^{M^P}[J]$ durchschnittliche elastische Energie einer Martensitpolydomäne
 $u_{i,i+1}[J]$ Energie einer Martensitmikromonodomäne als Energiequant
 $U_{el}^{A'M^P}[J]$ elastische Energie der $A'M^P$ -Phasengrenzen
 $U_{M_s}^{A'M^P}[J]$ elastische Energie der $A'M^P$ -Phasengrenzen bei M_s
 $U_{sf}[J]$ Stapelfehlerenergie

$v \left[m \cdot s^{-1} \right]$ Geschwindigkeit einer Martensitgrenze
 $v_B \left[m \cdot s^{-1} \right]$ Fluchtgeschwindigkeit der Bruchteile
 $V \left[m^3 \right]$ Volumen
 $w_D \left[J \cdot kg^{-1} \right]$ dissipierte Energie
 X Legierungselemente bzw. Phasenzustände ($A, M, A + M$)
 z Phasenfraktion des Martensits
 z_s Phasenfraktion des stabilisierten Martensits
 Z^A Phasenanteil einer der Austenitphasen

Griechische Symbole:

$\alpha [-]$ Winkel zwischen der Normale zur Habitusebene und der Einkristalllängsachse
 $\alpha^{X,Y,XY} \left[K^{-1} \right]$ Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung der Phasen X , Y und $X + Y$
 $\alpha_V \left[K^{-1} \right]$ Koeffizienten der thermischen Volumenausdehnung
 $\beta [-]$ Scherwinkel einer Martensitmonodomäne
 $\delta_{ij} [-]$ Kronecker-Delta
 $\delta^l [-]$ Lamellendichte in prämartensitischem Temperaturbereich
 $\delta [^\circ C]$ Regelungsgenauigkeit eines Temperaturregelventils
 $\varepsilon [-]$ Verformung
 $\varepsilon_{el}^{M^P} [-]$ nicht akkommodierte elastische Verformung
 $\Delta \varepsilon_f [-]$ Verformungsamplitude ferroelastischer Hystereseschleife
 $\varepsilon_d [-]$ lineare Dilatation
 $\varepsilon_M [-]$ martensitische Verformung im Allgemeinen
 $\varepsilon_r [-]$ wiederherstellbare martensitische Verformung
 $\dot{\varepsilon} \left[s^{-1} \right]$ Verformungsgeschwindigkeit
 $\phi_c [-]$ Koaleszenzwahrscheinlichkeitsfaktor
 $\gamma \left[J \cdot m^{-2} \right]$ verallgemeinerte Stapelfehlerenergie
 $\gamma_M [-]$ martensitische Gitterscherverformung
 $\eta [-]$ Ordnungsparameter bzw. Gitterverformungsparameter
 $\kappa_{ij} \left[MPa^{-1} \right]$ Kompressibilitätskoeffizienten

$\lambda \left[\frac{J}{K \cdot m^2} \right]$ Konvektionskoeffizient
 $\lambda_m [-]$ Morphologiefaktor
 $\lambda_R [-]$ geometrischer Faktor bei Widerstandsmessungen während der Zug-Druck-Verformung
 $\mu [-]$ der schmidtsche Orientierungsfaktor
 $\mu \left[\frac{V \cdot s}{A \cdot m} \right]$ magnetische Permeabilität
 $\nu_{sf} [m^{-3}]$ Stapelfehlerdichte
 $g [-]$ Verschiebungswinkel einer Martensitpolydomäne
 $\rho [kg \cdot m^{-3}]$ Dichte
 $\rho [\Omega \cdot m]$ spezifischer elektrischer Widerstand
 $\sigma [MPa]$ mechanische Spannung
 $\sigma^{int} [MPa]$ interne mechanische Spannungen
 $\sigma^{ext} [MPa]$ externe mechanische Spannungen
 $\sigma_{c,t} [MPa]$ Druck- bzw. Zug-Spannung
 $\Delta\sigma_f [MPa]$ Spannungsamplitude ferroelastischer Hystereseschleife
 $\sigma_0 [MPa]$ Gleichgewichtsspannung
 $\|\sigma_{ij}\| [MPa]$ Spannungstensor
 $\tau [MPa]$ Scherspannung
 $\|\tau_{ij}\| [MPa]$ Scherspannungstensor
 $\xi [-]$ Winkel zwischen der Einkristalllängsachse und der Normale zu der Schubebene
 $\zeta [-]$ Winkel zwischen der Einkristalllängsachse und der Schubrichtung