

2 Formgedächtnislegierungen

Formgedächtnislegierungen gehören zur Klasse der so genannten »smart materials«. Darunter versteht man Werkstoffe, die auf ein Signal hin eine »aktive« Reaktion zeigen. Formgedächtnislegierungen ändern ihre Form, wenn man die Temperatur ändert, und können dabei sehr große Verformungen erreichen. Ein anderes Beispiel für solche Materialien sind Piezoelektrika, die der Gegenstand des nächsten Kapitels sind.

Formgedächtnislegierungen können ihre Form auf ein Signal hin ändern.

2.1 Phänomenologie

Die besonderen Eigenschaften von Formgedächtnislegierungen lassen sich am besten durch einige Experimente mit diesen Legierungen veranschaulichen.

Wir beginnen mit einer gewöhnlichen Metalllegierung, die keine Formgedächtniseigenschaften besitzt, als Referenzexperiment: Nimmt man eine Büroklammer in die Hand, so ist es kein größeres Problem, diese zu verformen und beispielsweise zu einem langen geraden Draht zu biegen. Diese Verformung ist plastisch, also irreversibel. Abgesehen von einer gewissen Verfestigung in den plastisch verformten Bereichen gibt es in dem langgezogenen Draht nichts mehr, was an die ursprüngliche Form erinnern würde.

Die genauen Eigenschaften einer solchen Verformung kann man in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm festhalten. Dabei wird, wie in der Werkstoffmechanik üblich, die mechanische Spannung gegen die Dehnung aufgetragen. (In der Werkstoffmechanik definiert man die Spannung als Kraft pro Fläche, die Dehnung als Längenänderung bezogen auf die Ausgangslänge. Details finden sich beispielsweise in [52].) Ein typisches (nicht maßstäbliches) Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist in Bild 2.1 a aufgetragen: Zunächst verhalten sich Spannung und Dehnung linear (Bereich I), wobei die Kurve eine große Steigung besitzt. Diese Steigung ist der Elastizitätsmodul des Materials. Bei einem bestimmten Wert der Spannung (Fließspannung) knickt die Kurve ab, so dass die Spannung jetzt bei Erhöhung der Dehnung langsamer steigt (Bereich II). In diesem Bereich findet plastische Verformung statt. Bei Entlastung folgt das Material wieder der elastischen Geraden, die jetzt entsprechend parallelverschoben werden muss, so dass auch bei Spannung Null eine endliche Dehnung übrig bleibt (Bereich III). Dies ist die plastische Dehnung.

Das mechanische Verhalten beschreibt man mit Spannungs-Dehnungs-Kurven.

Metalle verformen sich schon bei kleinen Dehnungen plastisch (irreversibel).

Für viele Formgedächtniseffekte ist, wie wir gleich sehen werden, der Einfluss der Temperatur wichtig. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm muss, um diesen Effekt einzeichnen zu können, eine Temperaturachse hinzugefügt werden. Wenn während der Temperaturerhöhung keine Spannung anliegt (thermische Spannungen durch ungleichmäßige Erwärmungen sollen hier vernachlässigt werden), muss das Geschehen in der Dehnungs-Temperatur-Ebene eingezeichnet werden.

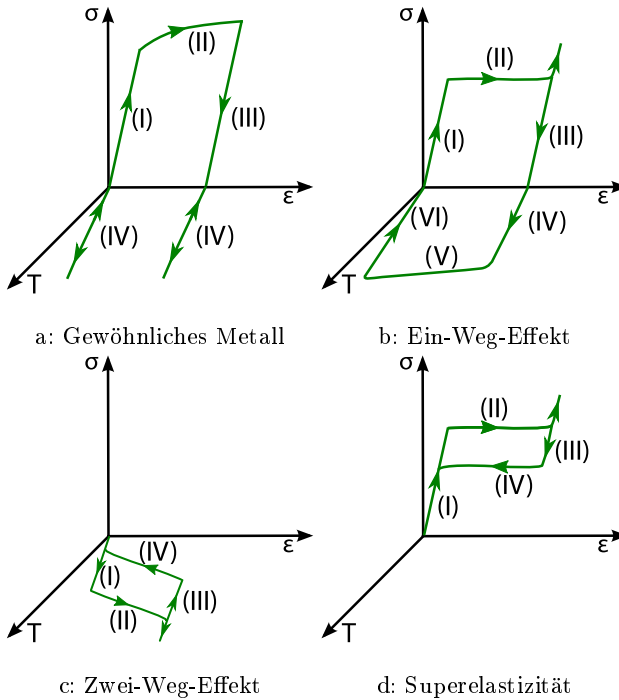


Bild 2.1: Schematische Spannungs-Dehnungs-Temperatur-Kurven für gewöhnliche Metalle und unterschiedliche Formgedächtnislegierungen. Detaillierte Erläuterung im Text. (Modifiziert nach [12].)

Bei einem gewöhnlichen Metall erhöht sich die Dehnung mit der Temperatur und geht beim Abkühlen wieder zurück (Bereich IV), unabhängig davon, ob das Material plastisch verformt wurde oder nicht.

Als nächstes verwenden wir eine Büroklammer aus einer Formgedächtnislegierung. Genau wie bei der gewöhnlichen Büroklammer ist es kein Problem, sie zunächst elastisch (Bereich I) und dann plastisch (Bereich II) zu verformen. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve sieht ein wenig anders aus (Bild 2.1 b), da sie für dieses Material ein Plateau aufweist, aber dies scheint der einzige Unterschied zu sein. Auch auf Entlastung reagiert das Material in gewohnter Weise (Bereich III). Erhöht man die Temperatur des verformten Materials, indem man es beispielsweise in heißes Wasser legt, so dehnt es sich zunächst thermisch aus (Bereich IV). Überschreitet die Temperatur einen bestimmten Wert, dann »erinnert« sich das Material an seine ursprüngliche Form und verformt sich ohne weitere Krafteinwirkung wieder in die Ausgangsform zurück (Bereich V). Beim Abkühlen auf Raumtemperatur geht schließlich auch die thermische Dehnung wieder zurück (Bereich VI). Dies ist der Formgedächtniseffekt, der dieser Materialklasse ihren Namen gibt. Diesen Effekt bezeichnet man als »Ein-Weg-Effekt«, weil das Material beim Erwärmen ein Gedächtnis besitzt, nicht aber

Einige Formgedächtnislegierungen nehmen nach plastischer Verformung bei Temperaturerhöhung wieder ihre alte Gestalt an (Ein-Weg-Effekt).

beim Abkühlen.

Diese Terminologie legt schon nahe, dass es auch einen »Zwei-Weg-Effekt« gibt. Dabei wird an das Material keine Spannung angelegt, sondern lediglich die Temperatur erhöht, siehe Bild 2.1 c. Zunächst verformt sich das Material durch thermische Dehnung (Bereich I), aber bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur ändert sich die Dehnung stark (Bereich II). Erhöht man die Temperatur weiter, verformt sich das Material wieder durch thermische Dehnung. Kühlt man das Material stattdessen ab, so geht zunächst ein Teil der thermischen Dehnung zurück (Bereich III), doch bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur ändert das Material seine Form wieder stark und nimmt die ursprüngliche Form an (Bereich IV). Eine entsprechend vorbehandelte Büroklammer verformt sich also, wenn man die Temperatur erhöht, verformt sich aber wieder zurück, wenn die Temperatur wieder abgesenkt wird. Ein ähnlicher Effekt lässt sich natürlich auch mit einem Bimetallstreifen erreichen, bei dem zwei Metalle mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufeinander geklebt werden. Im Unterschied zu den Formgedächtnislegierungen ist dort die Verformung aber mit der Temperatur ungefähr linear, so dass zum Erreichen großer Verformungen entsprechend hohe Temperaturen notwendig sind. Dies ist bei den Formgedächtnislegierungen anders, hier findet eine große Verformung in einem relativ engen Temperaturbereich statt. Darüber hinaus können Formgedächtnislegierungen auf sehr komplexe Formänderungen eingestellt werden, was mit Bimetallen nicht ohne Weiteres möglich ist.

Beim Zwei-Weg-Effekt hat die Legierung bei niedriger Temperatur eine Form, bei hoher Temperatur eine andere.

Als letzten Effekt betrachten wir die so genannte Superelastizität (Bild 2.1 d): Auch hierfür verwenden wir eine entsprechend präparierte Büroklammer. Zunächst verformt sie sich elastisch wie ein gewöhnliches Metall (Bereich I). Wird eine bestimmte Spannung überschritten, so knickt die Kurve stark ab und zeigt ein Plateau (Bereich II), so dass sich die Dehnung bei nahezu gleichbleibender Spannung stark erhöht. Entlastet man das Material (Bereich III), dann verläuft die Kurve zunächst parallel zur elastischen Geraden, knickt dann aber wieder zu einem Plateau ab (Bereich IV). Bei vollständiger Entlastung nimmt das Material wieder seine Ausgangsform an. Da die Verformung nach Entlastung sofort wieder zurückgeht, verhält sich das Material also elastisch. Anders als bei einem normalen Metall können dabei aber elastische Deformationen von etwa 10% erreicht werden, bei denen sich gewöhnliche Metalle plastisch verformen würden.

Superelastische Formgedächtnislegierungen können sehr große elastische Dehnungen ertragen.

2.2 Kristallstruktur und Phasenübergänge

2.2.1 Kristallstrukturen

Die hier betrachteten Formgedächtniswerkstoffe sind metallische Legierungen.¹ Wie (nahezu) alle Metalle zeichnen sie sich dadurch aus, dass sie in einer kristallinen Struktur angeordnet sind, bei der die Atome eine Fernordnung be-

Formgedächtnislegierungen sind kristalline Metalle.

¹ Es gibt auch Polymerwerkstoffe mit Formgedächtniseigenschaften; diese sollen hier aber nicht behandelt werden.

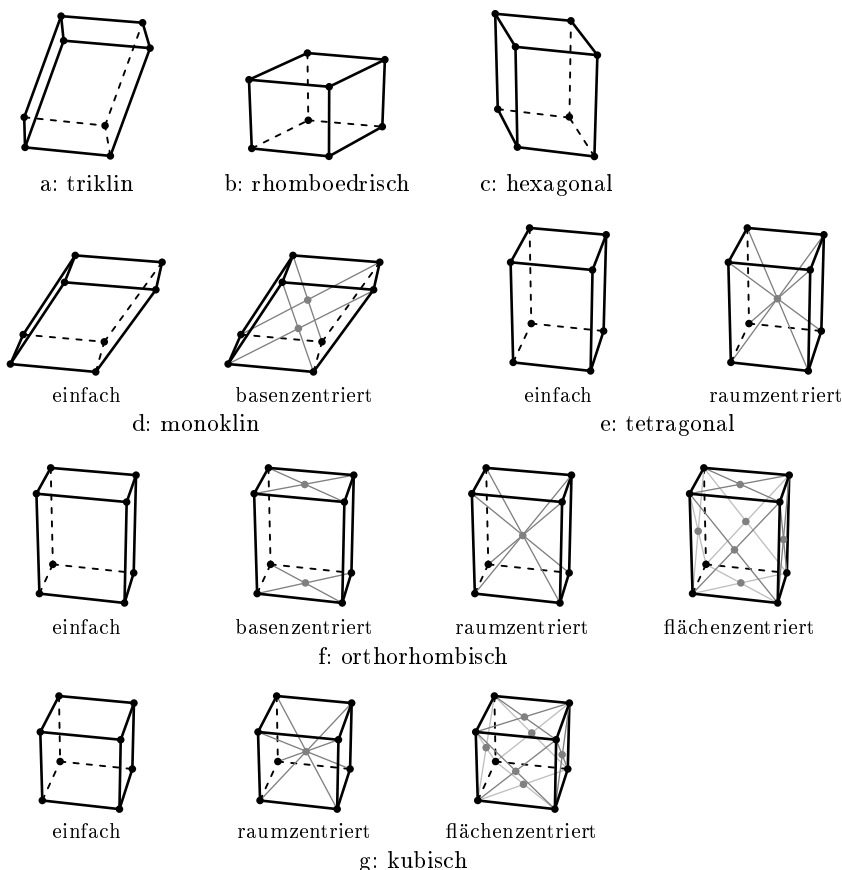


Bild 2.2: Einheitszellen der 14 möglichen Kristalltypen (aus [52])

sitzen. Dieses Prinzip des kristallinen Aufbaus haben wir bereits im letzten Kapitel kennengelernt. Der Formgedächtniseffekt wird durch eine Veränderung der Kristallstruktur hervorgerufen; um ihn zu verstehen, müssen wir deshalb etwas genauer betrachten, welche Kristallstrukturen es geben kann.

Die
Einheitszelle:
Der Baustein
des Kristalls

Man kann eine Kristallstruktur als eine Struktur definieren, die durch periodische Wiederholung eines Bausteins, der so genannten *Einheitszelle*, aufgebaut werden kann. Wir betrachten hier den einfachsten Fall eines Kristalls, der aus einer einzigen Atomsorte aufgebaut ist. Sind alle Atome innerhalb des Kristalls identisch, was ihre Position relativ zu den umgebenden Atomen angeht, so gibt es nur 14 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten, die als Bravais-Gitter bezeichnet werden und in Bild 2.2 dargestellt sind. Die so genannten *Gitterkonstanten* eines Kristallgitters sind definiert als die Längen der Kanten der Einheitszelle.

Es gibt 14 unterschiedliche Kristallgittertypen.



Häufig wird auch der Begriff »Elementarzelle« an Stelle von »Einheitszelle« verwendet. Diese beiden Begriffe unterscheiden sich geringfügig: Eine Einheitszelle ist jede Zelle, aus der durch periodische Wiederholung der ganze Kristall aufgebaut werden kann, eine Elementarzelle ist die kleinstmögliche Einheitszelle. Ein Schachbrettmuster kann beispielsweise durch periodische Wiederholung von Quadraten aus vier Feldern (zwei schwarz, zwei weiß) aufgebaut werden. Ein solches Quadrat ist also eine Einheitszelle. Es ist jedoch keine Elementarzelle, denn man kann das Schachbrettmuster auch durch periodische Wiederholung eines schwarzen und eines weißen Feldes erzeugen.



Im vorigen Kapitel hatten wir uns mit Kristallen befasst, die aus langen Kettenmolekülen aufgebaut sind. In diesem Fall gibt es natürlich wesentlich mehr Anordnungsmöglichkeiten, weil die elementaren Einheiten, aus denen der Kristall zusammengesetzt ist, eine Struktur besitzen und deshalb nicht mehr perfekt symmetrisch sind. Solche Gitter bezeichnet man als Gitter mit einer Basis.

2.2.2 Das Boltzmann-Gesetz und die Entropie

Welcher Kristalltyp sich in einem bestimmten Material ausbildet, hängt von den Bindungsverhältnissen zwischen den Atomen des Kristalls ab. Bei niedrigen Temperaturen ordnen sich die Atome so an, dass ihre Energie minimiert wird; aber bei höheren Temperaturen ist dies nicht mehr unbedingt der Fall.

Der Grund hierfür ist das so genannte *Boltzmann-Gesetz*, benannt nach Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906).² Um dieses zu erläutern, betrachten wir ein System im *thermischen Gleichgewicht*. Das System ist also im Kontakt mit einem Wärmebad einer bestimmten Temperatur T und hat genügend Zeit gehabt, Wärme mit diesem auszutauschen, so dass das System selbst ebenfalls bei Temperatur T vorliegt. Wir nehmen an, dass das System in verschiedenen Zuständen $\mathcal{Z}_1, \mathcal{Z}_2, \mathcal{Z}_3, \dots$ vorliegen kann, zu denen die Energien E_1, E_2, E_3, \dots gehören. Jeder dieser Zustände beschreibt dabei alle Bestandteile des Systems vollständig. In einem Gas bedeutet das, dass in einem Zustand \mathcal{Z}_i die Orte und Geschwindigkeiten aller Atome oder Moleküle des Gases exakt spezifiziert sind. Einen solchen genau spezifizierten Zustand bezeichnet man auch als *Mikrozustand*.

Das Boltzmann-Gesetz sagt aus, dass die Wahrscheinlichkeit p_i , das System in einem Zustand \mathcal{Z}_i anzutreffen, gegeben ist durch

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T}. \quad (2.1)$$

Dabei ist Z ein Normierungsfaktor, der dafür sorgt, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit, das System in irgendeinem Zustand anzutreffen, gleich Eins ist. k_B ist die *Boltzmann-Konstante*, die einen Wert von $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ hat. Die

Bei niedrigen Temperaturen ordnen Atome sich energetisch günstig an.

Das Boltzmann-Gesetz ist eins der wichtigsten Gesetze der Physik.

Boltzmann-Gesetz: Ein Zustand ist unwahrscheinlich, wenn seine Energie hoch ist.

² Der Begriff »Boltzmann-Gesetz« wird nicht einheitlich verwendet; häufig ist damit auch das Stefan-Boltzmann-Gesetz aus Abschnitt 8.2.1 gemeint. In diesem Buch wird als »Boltzmann-Gesetz« immer Gleichung (2.1) verstanden. Man könnte versucht sein, diese Gleichung einfach »Boltzmann-Gleichung« zu nennen, doch dieser Begriff ist einer anderen Gleichung aus der statistischen Mechanik vorbehalten.

Boltzmann-Konstante und Boltzmann-Faktor.

Boltzmann-Konstante ist eine Art Umrechnungsfaktor, der eine Temperatur mit einer Energie in Beziehung setzt. Der Exponentialterm $e^{-E_i/k_B T}$ wird häufig auch als *Boltzmann-Faktor* bezeichnet.



Der Normierungsfaktor Z wird auch *Zustandssumme* genannt. Es gilt

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (2.2)$$

Niedrige Temperaturen: Zustände niedriger Energie sind stark bevorzugt.

An Hand des Boltzmann-Gesetzes sehen wir, dass ein System bei Temperatur Null immer den energetisch günstigsten Zustand annimmt, während andere Zustände höherer Energie mit zunehmender Temperatur immer wahrscheinlicher werden. Bei einer Temperatur von Unendlich sind schließlich alle Zustände gleich wahrscheinlich.

Typische Größe einer thermischen Fluktuation: $k_B T$.

Eine wichtige Konsequenz des Boltzmann-Gesetzes ist, dass die Energie eines Systems bei einer Temperatur T zufälligen Schwankungen unterworfen ist, die man *thermische Fluktuationen* nennt. Nach dem Boltzmann-Gesetz ist eine typische Größe einer solchen Schwankung etwa $\Delta E = k_B T$. Anschaulich kann man sich vorstellen, dass das System dem Wärmebad Energie entzieht oder Energie an das Wärmebad abgibt. In einem Gas, das sich bei einer bestimmten Temperatur in einem Behälter befindet, können die Atome beispielsweise bei Stößen mit der Behälterwand Energie aufnehmen oder abgeben.



Wir haben bei dieser Darstellung des Boltzmann-Gesetzes angenommen, dass die Zustände des Systems abzählbar sind. Aus den späteren Kapiteln wissen wir, dass dies beispielsweise für Atome der Fall ist, die diskrete Energieniveaus besitzen. Häufig sind die Zustände eines Systems allerdings nicht abzählbar. Ein Beispiel hierfür ist ein freies Teilchen, das sich mit einer Geschwindigkeit v bewegt und dessen Energie durch $E = mv^2/2$ gegeben ist. Da jede reelle Zahl ein möglicher Geschwindigkeitswert ist, ist die Zahl der möglichen Zustände überabzählbar unendlich. Ein exakter Geschwindigkeitswert hat dann immer die Wahrscheinlichkeit Null. In diesem Fall muss an Stelle der Wahrscheinlichkeit die Wahrscheinlichkeitsdichte treten, die wir in diesem Fall mit $p(v)$ bezeichnen können und die so definiert ist, dass die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen mit einer Geschwindigkeit in einem Intervall der Breite dv um den Wert v herum anzutreffen, durch $p(v)dv$ gegeben ist. Das Boltzmann-Gesetz hat dann entsprechend die Form $p(v) \sim \exp(-E(v)/k_B T)$.

Bei hohen Temperaturen sind Systeme meist nicht im Grundzustand. Dies liegt an der Entropie.

Die Tendenz von Systemen, bevorzugt niederenergetische Zustände anzunehmen, haben wir bereits im vorigen Kapitel beobachtet, haben aber auch gesehen, dass bei höheren Temperaturen andere Strukturen möglich sind. Wir haben dort allerdings nicht erklärt, warum sich nicht auch bei beliebig hohen Temperaturen immer eine Struktur einstellt, die die Energie minimiert. Das Boltzmann-Gesetz scheint dies zu fordern, denn der Zustand niedrigster Energie hat immer die höchste Wahrscheinlichkeit.

Die Ursache hierfür ist die *Entropie*. Neben ihrer Tendenz, ihre Energie zu minimieren, haben Systeme bei einer bestimmten Temperatur auch noch die zweite Tendenz, ihre Entropie zu maximieren. Um dies genauer zu verstehen,

müssen wir zunächst einmal klären, was die Entropie ist. Wie wir sehen werden, hängt sie eng mit dem Boltzmann-Gesetz zusammen.

Die Entropie stellt eine Verbindung zwischen der mikroskopischen Anordnung der Atome eines Systems und den makroskopisch beobachteten Größen her. Als Beispiel betrachten wir ein ideales Gas, in dem die Atome nicht miteinander wechselwirken. Makroskopisch gesehen kann ein solches Gas durch die Größen Druck, Temperatur und Volumen vollständig beschrieben werden. Wir wissen zwar, dass sich die Gasatome innerhalb des Gases in ständiger Bewegung befinden, können die Einzelheiten dieser Bewegung mit makroskopischen Versuchen aber nicht messen. Die Entropie eines Systems ist ein Maß dafür, wie viele Möglichkeiten es gibt, einen bestimmten makroskopischen Zustand (oder kurz *Makrozustand*) durch Anordnung der einzelnen Atome (also durch unterschiedliche Mikrozustände) zu erreichen. Dass das Gas die Tendenz hat, seine Entropie zu maximieren, bedeutet also, dass es bevorzugt Zustände einnimmt, die auf möglichst viele verschiedene Weisen durch Anordnung der Atome zu erreichen sind.

Die Entropie ist ein Maß dafür, wie viele Mikrozustände es zu einem Makrozustand gibt.

Häufig wird die Entropie auch als Maß für die Unordnung eines Systems bezeichnet. Nach dem eben Gesagten können wir dies leicht verstehen: Die Anordnung der Atome in einem Gas wäre sicherlich am geordnetsten, wenn sich alle Atome in einem kleinen Bereich des Behälters regelmäßig anordnen würden, der Rest des Behälters aber leer wäre. Die Zahl der Möglichkeiten, eine solche Anordnung zu erreichen, ist natürlich um Vieles kleiner als die Zahl der Möglichkeiten, eine Gleichverteilung der Atome zu erreichen, bei der sich in jedem Bereich des Behälters ungefähr gleich viele Atome befinden. Ein ähnliches Phänomen lässt sich auch im täglichen Leben bei der Benutzung eines Schreibtisches beobachten: Es gibt im Wesentlichen nur eine Anordnung, in der ein Schreibtisch perfekt aufgeräumt ist (wobei diese Anordnung allerdings für verschiedene Personen verschieden sein mag), aber sehr viele unaufgeräumte Anordnungen. Nimmt man ein Buch vom Schreibtisch und legt es anschließend wieder zurück, ohne die Ordnung zu berücksichtigen, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass das Buch wieder genau am richtigen Platz landen wird. Im Laufe der Zeit nimmt deshalb die Unordnung des Schreibtisches zu. Trotz dieser Anschauung ist der Begriff der »Unordnung« natürlich problematisch, weil er subjektiv ist.

Entropie und Unordnung.

Aufgabe 2.1: Betrachten Sie einen mit N wechselwirkungsfreien Gasatomen gefüllten Behälter im thermischen Gleichgewicht und vernachlässigen Sie alle äußeren Kräfte. Teilen Sie den Behälter gedanklich in M gleich große Bereiche. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass einer der Bereiche leer ist?

Schätzen Sie als Beispiel ab, wie wahrscheinlich es ist, dass in dem Raum, in dem Sie sich gerade befinden, ein bestimmtes Volumen der Größe 1 mm^3 von keinem Atom besetzt ist. Hinweis: Bei Raumtemperatur und Normaldruck nimmt ein Mol eines Gases ein Volumen von $24,471$ ein. \square

Wir können mit dem Boltzmann-Gesetz an einem Beispiel leicht verstehen, warum die Entropie dafür sorgt, dass Systeme sich bei höheren Temperaturen

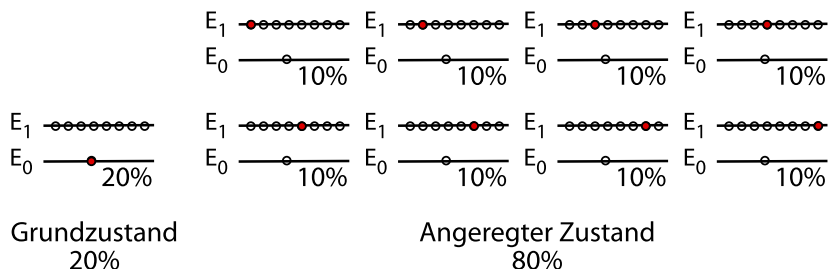


Bild 2.3: Die Wahrscheinlichkeit eines angeregten Zustandes kann höher sein als die des Grundzustandes, wenn es für den angeregten Zustand mehr Mikrozustände gibt. Im Beispiel ist das System mit 20% Wahrscheinlichkeit im Grundzustand, mit 10% Wahrscheinlichkeit in jedem der angeregten Zustände. Die Gesamtwahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes ist dann 80%.

Warum
Systeme bei
erhöhter
Temperatur
meist nicht im
Grundzustand
sind.

meist nicht im Grundzustand befinden: Wir betrachten ein System, das $N + 1$ verschiedene Zustände annehmen kann, von denen einer der Grundzustand mit Energie E_0 ist, während die anderen N Zustände alle dieselbe höhere Energie $E_1 > E_0$ besitzen. Der Grundzustand ist nach dem Boltzmann-Gesetz um den Faktor $\exp(-(E_0 - E_1)/k_B T)$ wahrscheinlicher als jeder einzelne der anderen Zustände, doch wenn es von diesen anderen Zuständen sehr viel mehr gibt, so kann die Wahrscheinlichkeit, das System im Grundzustand anzutreffen, trotzdem extrem klein werden. Bild 2.3 illustriert das an einem einfachen Beispiel.

Aufgabe 2.2: Rechnen Sie aus, wie groß der Wert N im System mit zwei Zuständen sein muss, damit bei einer bestimmten Temperatur die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in einem angeregten Zustand zu finden, größer als die Wahrscheinlichkeit für den Grundzustand wird. \square

Die Gleichung
für die
Entropie.

Diese Überlegung lässt sich verallgemeinern und kann dann dazu dienen, die Entropie quantitativ zu definieren. Dies geschieht über die berühmte Gleichung

$$S = k \ln W, \quad (2.3)$$

die von Ludwig Boltzmann aufgestellt wurde und (als $S = k \cdot \log W$) auf seinem Grabstein eingemeißelt wurde. Dabei ist W die Zahl der Möglichkeiten, den jeweiligen Makrozustand durch verschiedene Mikrozustände zu erreichen.

Wir haben bisher von Tendenzen eines Systems gesprochen, nämlich einerseits von seiner Tendenz, seine Energie zu minimieren, andererseits von seiner Tendenz, seine Entropie zu maximieren. Mikroskopisch können wir dies auch quantitativ erfassen, wie wir eben gesehen haben. Häufig ist es aber wünschenswert, sich bei der Betrachtung von Systemen auf makroskopische Größen zu beschränken. Dazu betrachten wir die innere Energie U eines Systems und seine

Entropie S .³ Wir definieren eine neue Größe, die so genannte *Freie Energie* F als

$$F = U - TS. \quad (2.4)$$

Die Entropie geht also in die Freie Energie um so stärker ein, je höher die Temperatur T des Systems ist.

Für ein System im thermischen Gleichgewicht mit der Umwelt gilt, dass die Freie Energie minimiert wird. Bei niedrigen Temperaturen liefert die Entropie nur einen geringen Beitrag zur freien Energie, bei höheren Temperaturen wird ihr Beitrag immer größer, so dass sie schließlich das Systemverhalten dominiert.

Aufgabe 2.3: Zeigen Sie, dass für Aufgabe 2.2 dasselbe Ergebnis folgt, wenn man makroskopisch mit Hilfe der Freien Energie rechnet. Verwenden Sie Gleichung 2.3 für die Berechnung der Entropie. \square

Die Freie Energie misst das Wechselspiel aus Energie und Entropie.

Im thermischen Gleichgewicht ist die Freie Energie minimal.



Bei der Verwendung der Freien Energie als Minimierungskriterium wurde angenommen, dass wir ein System bei einem festen Volumen betrachten. Reale Systeme liegen meist nicht mit einem festen Volumen, sondern bei einem bestimmten Druck vor, und können sich gegen des Außendruck ausdehnen, wobei Arbeit geleistet wird, oder sich zusammenziehen, wobei Energie gewonnen wird. In diesem Fall wird nicht die Freie Energie, sondern die so genannte *Freie Enthalpie* G minimiert, die als $G = F + pV$ definiert ist. Dabei sind p der Druck und V das Volumen des Systems. Dieser zusätzliche Term spielt bei Formgedächtnislegierungen eine Rolle, siehe Aufgabe 2.4.



Ist das System dagegen von der Umwelt abgeschlossen, so ist seine Energie konstant, da für ein abgeschlossenes System Energieerhaltung gilt. In diesem Fall wird die Entropie des Systems maximiert, d. h., das System nimmt die Atomordnung größtmöglicher Entropie an, die mit dem gegebenen Energiewert vereinbar ist.

2.2.3 Phasenübergänge

Die hier angestellten Überlegungen erklären auch das Auftreten von *Phasenübergängen*, beispielsweise dem Übergang flüssig – flüssigkristallin – fest: Bei sehr hohen Temperaturen dominiert die Entropie das Verhalten, so dass sich ein Zustand einstellt, bei dem die Moleküle frei beweglich sind. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Freie Energie dann zunächst durch die Bildung der flüssigkristallinen Mesophase verringert werden, wobei sich die Entropie durch die Orientierung der Moleküle zwar verringert, wegen der Beweglichkeit der Moleküle aber immer noch größer ist als im kristallinen Zustand. Deshalb stellt sich dieser erst bei noch niedrigeren Temperaturen ein. Bild 2.4 zeigt eine vereinfachte Darstellung der freien Energie eines Materials mit einer festen, einer flüssigkristallinen und einer flüssigen Phase.

Phasenübergänge entstehen, weil die Hochtemperaturphase eine höhere Entropie hat und deswegen bei hohen Temperaturen dominiert.

³ Die Entropie – genauer gesagt, Entropiedifferenzen – kann auch experimentell gemessen werden, ohne dass hierzu atomare Betrachtungen notwendig wären, siehe z. B. [13, 50].

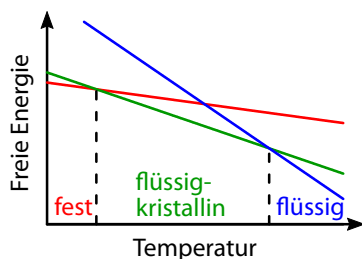


Bild 2.4: Freie Energie eines Flüssigkristalls in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Freie Energie jeder Phase ist $F_{ph} = U_{ph} - TS_{ph}$. In der Darstellung wurde angenommen, dass die innere Energie und die Entropie nicht von der Temperatur abhängen. Die feste Phase hat die geringste innere Energie, die flüssige Phase die größte. Umgekehrt ist die Entropie der flüssigen Phase größer als die der flüssigkristallinen und der festen Phase, so dass die Freie Energie abhängig von der Temperatur in unterschiedlichen Phasen minimal ist.

Formgedächtnislegierungen machen einen Phasenübergang im festen Zustand durch.

Und was hat das alles mit Formgedächtnislegierungen zu tun? Formgedächtnislegierungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie im festen Zustand einen Phasenübergang durchführen. Sie besitzen bei niedrigen Temperaturen eine bestimmte Kristallstruktur, bei höheren Temperaturen aber eine andere. Unter den üblichen Werkstoffe kennt man solche Umwandlungen vom Eisen, das, je nach Temperatur, als α -, γ - oder δ -Eisen vorliegen kann, oder vom Zinn, das bei 13 °C eine Umwandlung vom Grauen zum Weißen Zinn durchführt, die zum Zerfall von aus Zinn gefertigten Gegenständen führen kann (so genannte »Zinnpest«).

↪ Die Umwandlung vom metallischen, weißen Zinn oberhalb vom 13 °C zu grauem, nichtmetallischem Zinn unterhalb dieser Temperatur vollzieht sich im Allgemeinen sehr langsam. Sie wird aber historisch für zwei bedeutende Ereignisse verantwortlich gemacht: Zum einen soll der Russlandfeldzug von Napoleon Bonaparte (1769–1821) im Jahr 1812 unter anderem deswegen gescheitert sein, weil die Knöpfe der Uniformjacken aus Zinn gefertigt wurden und im kalten russischen Winter zerfielen [34]. Einhundert Jahre später, bei der Südpolexpedition von Robert Scott (1868–1912), verlor die Expedition ihre Kerosinvorräte möglicherweise dadurch, dass die verwendeten Kanister mit Zinn verlötet waren, so dass das Kerosin schließlich austreten konnte. Beide Fälle sind jedoch nicht eindeutig bewiesen.

Martensitische Phasenübergänge sind diffusionslos. Es gibt sie auch bei niedrigen Temperaturen.

Für die meisten Phasenübergänge ist es notwendig, dass Atome durch das Kristallgitter diffundieren, also Strecken von mehr als einer Gitterkonstante Länge zurücklegen. Derartige Phasenübergänge, wie der Phasenübergang im Zinn, vollziehen sich bei niedrigen Temperaturen deshalb sehr langsam. Formgedächtnislegierungen dagegen führen diffusionslose Phasenübergänge durch, bei denen die Wege, die die einzelnen Atome zurückzulegen haben, klein sind. Deshalb können solche Umwandlungen auch bei niedrigen Temperaturen stattfinden, bei denen normale Phasenübergänge auf Grund der langsamen Diffusion sehr lange

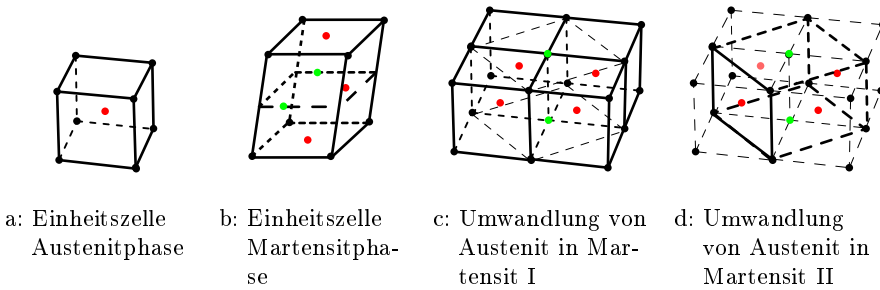


Bild 2.5: Kristallstruktur von Nitinol. Dargestellt sind die beiden Einheitszellen der Austenit- und Martensitphase sowie die Lage einer tetragonalen Zelle innerhalb der Austenitphase, die beim Phasenübergang zur martensitischen Einheitszelle wird. Die in Teilbild d. durchgezogen gezeichnete Ebene ist die Basisebene der Martensitzelle: Titanatome sind – je nach Lage in der Zelle – schwarz oder grün dargestellt, Nickelatome rot.

dauern würden. Man bezeichnet solche Umwandlungen auch als martensitisch (nach Adolf Martens, 1850–1914), und die entsprechende Tieftemperaturphase als Martensit.

Technisch eingesetzte Formgedächtnislegierungen bestehen meist aus einer Verbindung von Nickel und Titan, weswegen sie auch als Nitinol bezeichnet werden. (NOL steht dabei für das Naval Ordnance Laboratory, an dem diese Legierungen entdeckt wurden.) In dieser Verbindung ist die Hochtemperaturphase eine kubisch raumzentrierte Phase, bei der Titan- und Nickelatome jeweils auf regelmäßigen einfach kubischen Untergittern liegen, siehe Bild 2.5 a. Man bezeichnet diese Struktur als Cäsium-Chlorid-Struktur (CsCl-Struktur) oder als B2-Struktur. In Analogie zum Stahl wird diese Phase als Austenit-Phase bezeichnet, sie wird allerdings mit dem Buchstaben β gekennzeichnet.

Die Tieftemperaturphase, die als Martensit- oder α -Phase bezeichnet wird, hat eine relativ komplizierte monokline Struktur, die als B19'-Struktur bezeichnet wird (Bild 2.5 b).

Um zu verstehen, wie die Phasenumwandlung stattfinden kann, ohne dass Atome ihre Plätze tauschen (also diffundieren) müssen, betrachten wir vier Einheitszellen des Austenitgitters siehe Bild 2.5 c. Die gestrichelte Linie zeigt, dass die Anordnung innerhalb dieser Zellen der Anordnung in der Martensitphase sehr ähnlich ist; die Zelle ist lediglich anders orientiert (Bild 2.5 d). Durch eine geringfügige Verschiebung der Atome kann deshalb aus der Austenit- die Martensitphase entstehen. Dabei ist die Orientierung des neuen und des alten Kristallgitters zueinander festgelegt.

Das Besondere an der Martensitphase ist, dass sie in verschiedenen Orientierungen vorliegen kann. In zwei Dimensionen kann man diese als α^+ und α^- bezeichnen. In drei Dimensionen gibt es 24 verschiedene Orientierungsmöglichkeiten. Eine plastische Verformung innerhalb der α -Phase erfolgt, anders als bei den meisten Metallen, nicht durch Versetzungsbewegung, sondern im

Eine wichtige Formgedächtnislegierung ist die Nickel-Titan-Legierung Nitinol.

Nitinol hat eine Hochtemperaturphase (Austenit) und eine Niedrigtemperaturphase (Martensit).

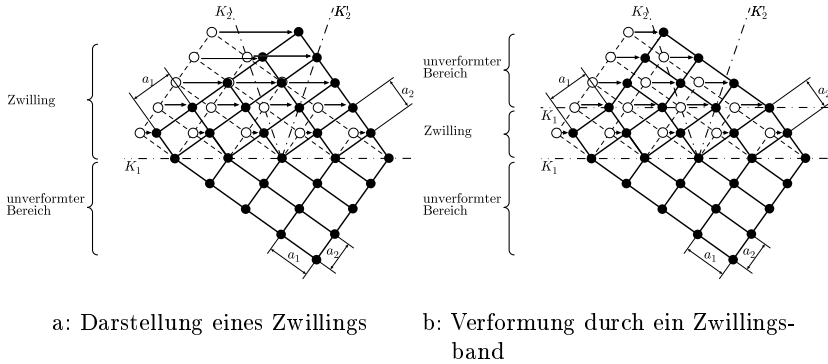


Bild 2.6: Verformung durch Zwillingsbildung. Die Atome oberhalb der Zwillings-ebene K_1 scheren bei dem verwendeten Verhältnis $a_1 : a_2$ um den Winkel $\angle(K_2, K'_2) = 37^\circ$ ab. Die Orientierung des Gitters rotiert dabei um einen deutlich größeren Wert von $\alpha = 71^\circ$. Scherwinkel in realen Kristallen sind meist deutlich kleiner. Plastische Verformung in einem Metall kann durch Bildung eines Zwillingsbandes zu Stande kommen. Dabei bilden sich gleichzeitig zwei parallele, gegenläufige Zwillings-ebenen, so dass der obere Teil des Kristalls verschoben wird. (Aus [52].)

Die Martensitphase kann zwischen verschiedenen Orientierungen umklappen. Dies passiert bei plastischer Verformung.

Wesentlichen durch *Zwillingsbildung*. Diese kann man sich als ein Umklappen einzelner α -Bereiche in die jeweils entgegengesetzte Orientierung vorstellen, also beispielsweise $\alpha^+ \rightarrow \alpha^-$. Bild 2.6 veranschaulicht diesen Prozess an einem zweidimensionalen Beispiel.

Kühlt man also eine Formgedächtnislegierung aus der austenitischen in die martensitische Phase ab, so bilden sich zunächst verschiedene Orientierungen der α -Phase. Durch plastische Verformung orientieren sich einige dieser α -Phasenanteile durch Zwillingsbildung um. Erhöht man die Temperatur wieder, so bildet sich wieder die ursprüngliche Austenitphase. Da die verschiedenen Orientierungen der α -Phase alle zur selben Austenitphase gehören, bildet sich dabei eine bei niedrigen Temperaturen aufgebrachte Verformung wieder zurück. Dieser Vorgang ist in Bild 2.7 veranschaulicht. Dies erklärt bereits das zu Stande kommen des Formgedächtniseffekts. Im folgenden Abschnitt sollen die einzelnen Effekte detaillierter diskutiert werden, bevor wir uns den Anwendungen zuwenden.

Aufgabe 2.4: Wir haben gesehen, dass für den Formgedächtniseffekt ein martensitischer Phasenübergang notwendig ist. Nicht jede Legierung mit einem solchen Übergang eignet sich aber als Formgedächtnislegierung. Überlegen Sie, welche Gründe dies haben könnte. \square

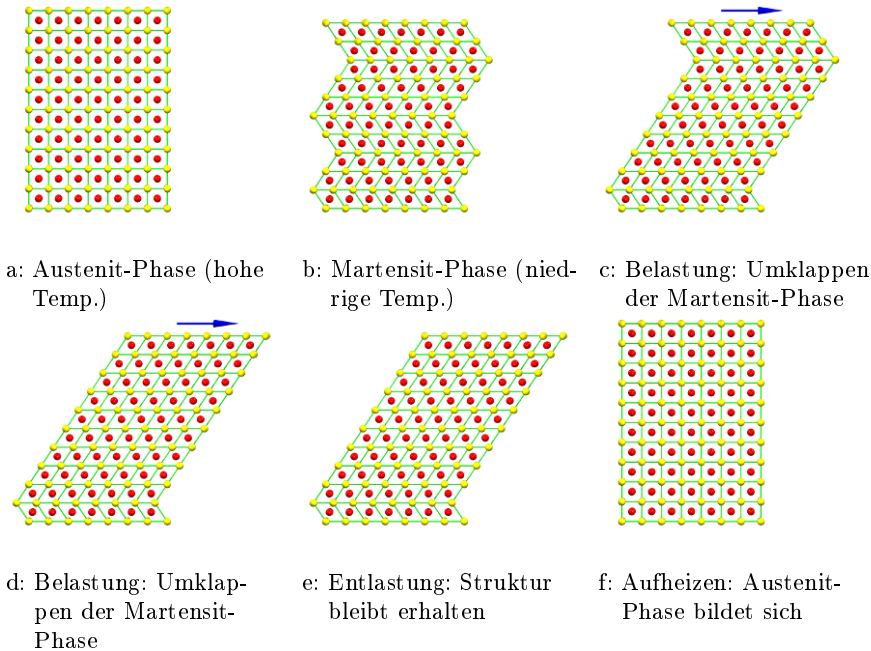


Bild 2.7: Ein-Weg-Effekt. Bei Belastung der Martensitphase klappen einzelne Bereiche des Gitters um. Beim Aufheizen bildet sich wieder Austenit. Detaillierte Erläuterung im Text.

2.3 Erläuterung der Formgedächtnis-Effekte

Den Ein-Weg-Effekt haben wir bereits am Ende des vorigen Abschnittes erläutert. Hier soll noch einmal auf das Spannungs-Dehnungs-Diagramm aus Bild 2.1 eingegangen werden. Nach dem Abkühlen liegt das Material in der α -Phase vor. Verformt man es plastisch (Bereich II), so kommt die plastische Verformung nicht durch Versetzungsbewegung zu Stande, sondern durch Umklappen innerhalb der α -Struktur, also durch Zwillingsbildung. Es gibt deshalb keine Verfestigung, sondern das Spannungsniveau bleibt gleich. Dies geschieht so lange, bis alle α -Bereiche umgeklappt sind, in denen dies energetisch günstiger ist als die Versetzungsbewegung. Verformt man noch weiter, werden schließlich auch Versetzungen bewegt; diesen Bereich sollte man in Anwendungen jedoch vermeiden, da er zu irreversiblen Anteilen in der Verformung führt. Erwärmt man das System wieder, so bilden sich aus allen α -Bereichen wieder β -Bereiche, die alle dieselbe Orientierung aufweisen wie vor dem Abkühlen. Das Material nimmt also seine ursprüngliche Form wieder an.

Betrachten wir als nächstes die Superelastizität, siehe Bild 2.8. Dabei ist das Material anfänglich in der austenitischen Phase, aber nur knapp oberhalb der Umwandlungstemperatur. Legt man eine Spannung an das Material an, so würde eine plastische Verformung innerhalb der Austenitphase eine gewisse

Ein-Weg-Effekt:
Umklappen
bei niedriger
Temperatur

Ein-Weg-Effekt:
Rückverwandlung
bei hoher
Temperatur.

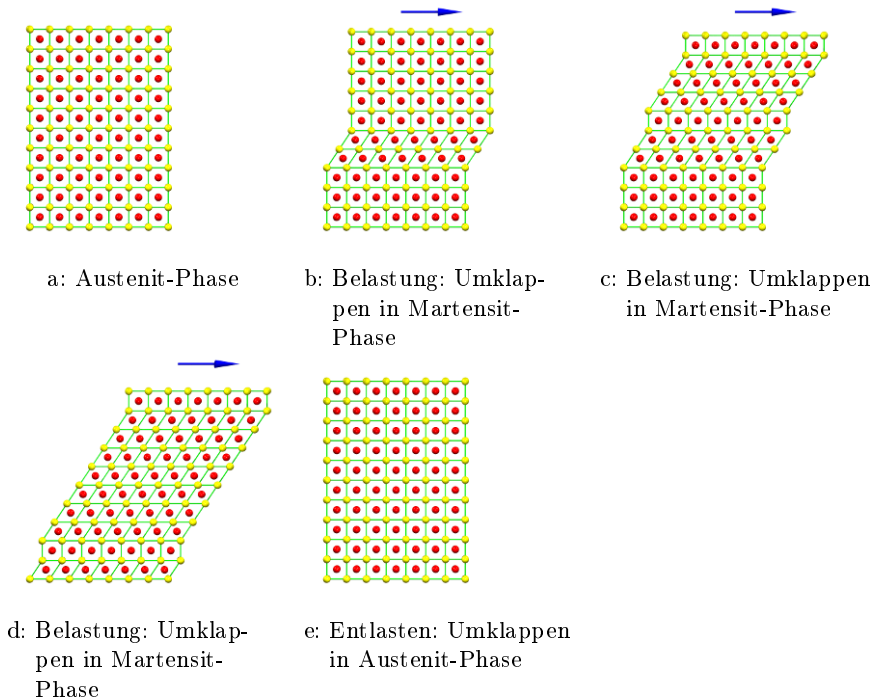


Bild 2.8: Superelastizität. Bei mechanischer Last bildet sich aus der Austenit-Phase die passend zur Last orientierte Martensit-Phase. Wird die Last entfernt, bildet sich wieder Austenit. Detaillierte Erläuterung im Text.

Superelastizität:
Spannung macht aus Austenit Martensit.

Energie benötigen. Es kann nun energetisch günstiger sein, statt einer plastischen Verformung in der Austenitphase geeignet orientierte Martensitbereiche zu bilden, wenn die Erhöhung der inneren Energie bei Verformung in der Austenitphase größer ist als die Freie Energie der Martensitphase. Es bildet sich dann spannungsinduzierter Martensit. Auch hier bleibt die Spannung während der Umformung praktisch konstant (Bereich II). Entfernt man die Last wieder, so ist die Freie Energie des Austenits wieder geringer und es bildet sich wieder die Austenitphase. Dabei kommt es bei der Rückumwandlung zu einer gewissen Verzögerung (Bereich III), so dass das Spannungsniveau etwas niedriger liegt (Bereich IV).

Der Zwei-Weg-Effekt muss offensichtlich darauf beruhen, dass bei der Abkühlung des Austenits eine Martensitphase entsteht, die gegenüber der Austenitphase makroskopisch verformt ist. Doch wie soll das funktionieren? Es müsste doch energetisch immer am günstigsten sein, die Martensitphase so zu bilden, dass sie ohne Formänderung aus der Austenitphase entsteht.

Tatsächlich beruht dieser Effekt auf einem Trick, den man zunächst mit einem Ersatzmodell erklären kann [12]. Wir konstruieren einen Streifen aus einem Formgedächtnismetall, der in der Austenitphase eine gerade Form annimmt, die

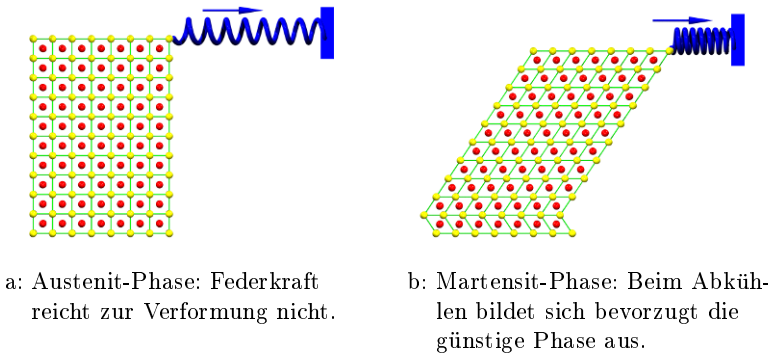


Bild 2.9: Extrinsischer Zwei-Weg-Effekt. Beim Abkühlen aus der Austenitphase bildet sich wegen der anliegenden Spannung bevorzugt Martensit einer Orientierung.

der Streifen sich »gemerkt« hat. Wir spannen diesen Streifen an einem Ende ein und befestigen am anderen Ende eine Feder, die den Streifen zu verbiegen versucht, deren Kraft aber zur Verformung des Austenits nicht ausreicht, siehe Bild 2.9. Kühlt man nun unter die Umwandlungstemperatur ab, so würde sich normalerweise die Martensitphase so bilden, dass sich die makroskopische Form nicht ändert (Bild 2.7 a und 2.7 b). Wegen der anliegenden äußeren Spannung ist es aber energetisch günstiger, wenn die Martensitphase eine Vorzugsorientierung besitzt. Meist ist es dabei so, dass zwar zunächst Martensitbereiche mit beliebiger Orientierung entstehen, dass aber günstig orientierte Bereiche schneller wachsen als ungünstig orientierte. Dieses ungleichmäßige Wachstum der verschiedenen Orientierungen führt dann zu einer makroskopischen Verformung, wobei die Feder sich zusammenzieht. Erhitzt man das System wieder, so bildet sich wieder die Austenitphase und nimmt ihre ursprüngliche Form wieder an. Dabei übt sie eine entsprechende Kraft auf die Feder aus. Diesen Effekt bezeichnet man auch als »extrinsischen« Zwei-Weg-Effekt (lateinisch extrinsecus, »außerhalb«).

Zwei-Weg-Effekt:
Spannungen steuern die Martensit-Form.

Das Geheimnis des Zwei-Weg-Effektes beruht also auf der Verwendung von Spannungen, um die Bildung der Martensitphase zu beeinflussen. Diese Spannungen können auch innerhalb des Materials als Eigenspannungen vorliegen, die beispielsweise durch Versetzungsbewegung oder durch Abkühlen erzeugt werden können. In diesem Fall ist der Effekt »intrinsisch« (lateinisch intrinsecus, »innerhalb«).

Um derartige intrinsische Spannungen in das Material einzubringen, muss es »trainiert« werden: Dies kann beispielsweise durch wiederholte plastische Verformung geschehen. Es wird also eine Last aufgebracht, die das Material in die gewünschte Form bringt, dann wird die Last entfernt und das Material wird aufgeheizt (wobei also der Ein-Weg-Effekt genutzt wird) und wieder abgekühlt. Wiederholt man einen solchen Zyklus etwa zehn bis zwanzig Mal, so erzeugen die bei der plastischen Verformung ausgebildeten Versetzungen ein

Für den Zwei-Weg-Effekt muss man das Material trainieren, um Spannungen einzubringen.

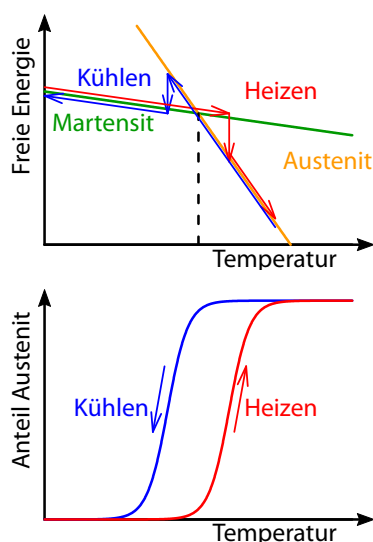






Bild 2.10.  Hysterese bei der Umwandlung von Austenit in Martensit. Wie in Bild 2.4 ist angenommen, dass die innere Energie und die Entropie selbst nicht von der Temperatur abhängen. Nähere Erläuterung im Text.

inneres Spannungsfeld, das dann die Bildung der Martensitphase steuert.

 Beim Zwei-Weg-Effekt findet der Phasenübergang bei der Abkühlung bei einer niedrigeren Temperatur statt als bei der Aufheizung. Dieser Effekt ist vergleichbar mit der Unterkühlung von Wasser: Kühlt man reines Wasser sehr langsam unter den Gefrierpunkt ab, so kann es auch unterhalb einer Temperatur von 0°C flüssig bleiben, weil sich Eiskristalle nur an Kristallisationskeimen bilden können.

 Bei Formgedächtnislegierungen ist dies ähnlich. Direkt am Punkt des Phasenübergangs ist die Freie Energie der beiden Phasen gleich groß, siehe Bild 2.10. Die Umwandlung von der einen in die andere Phase würde bei dieser Temperatur deshalb sehr lange dauern. Senkt man die Temperatur weiter, dann nimmt die treibende Kraft für den Phasenübergang zu.

 Kühlt man eine Formgedächtnislegierung aus der Austenitphase ab, so beginnt deshalb die Umwandlung in die Martensitphase normalerweise erst unterhalb der eigentlichen Phasenübergangstemperatur. Heizt man anschließend wieder auf, so ist die Übergangstemperatur höher als die eigentliche Phasenübergangstemperatur, weil auch für diesen Prozess die treibende Kraft zunächst gleich Null ist. Es kommt also zu einer Hysterese, siehe Bild 2.10. Die Breite der Hysterese in der häufig verwendeten Legierung Nitinol liegt bei etwa 50°C [46].


 In einem superelastischen Material kommt es zu einer ähnlichen Verzögerung bei der spannungsinduzierten Umwandlung. Deshalb ist das Spannungsniveau des Plateaus bei der Entlastung niedriger als bei der Belastung. Ist diese Verzögerung groß genug, so kann es auch dazu kommen, dass die Verformung nicht mehr reversibel ist, sondern als plastische Verformung zurückbleibt. In diesem Fall muss man erst die



Bild 2.11: Stent zum Aufspreizen von Adern. Der Stent befindet sich im Innern eines Katheters und spreizt sich beim Zurückziehen des Katheters in der Ader auf. An den Enden des Stents befinden sich Tantal-Plättchen, die einen guten Röntgenkontrast haben.

Temperatur erhöhen, um wieder Austenit zu bilden. Dies ist eine andere Möglichkeit, den Ein-Weg-Effekt zu realisieren.

Schließlich bleibt noch die Frage zu klären, wie man dem Werkstoff die gewünschte Form für den Ein-Weg-Effekt oder die Superelastizität überhaupt aufprägt. Wenn der Werkstoff ein Gedächtnis hat, wie wird dieses Gedächtnis am Anfang »gesetzt«? Dazu wird der Werkstoff mechanisch bei hinreichend hoher Temperatur (bei Nitinol im Bereich von 500 °C) in die gewünschte Endform gebracht. Er ist jetzt in der austenitischen Phase. Kriechvorgänge sorgen dafür, dass sich die bei der Verformung entstehenden Eigenspannungen abbauen und der Werkstoff die gewünschte Form beibehält [26]. Dadurch ist jetzt die erzwungene Form aufgeprägt und bleibt auch beim Abkühlen erhalten.

Die Form wird während einer Wärmebehandlung aufgeprägt.

2.4 Anwendungen

Hauptanwendungsgebiet für Formgedächtnislegierungen ist zur Zeit die Medizintechnik. In der minimal-invasiven Chirurgie, bei der Eingriffe in den Körper möglichst klein gehalten werden sollen, werden superelastische Führungsdrähte in den Körper eingebracht, um beispielsweise Diagnosegeräte zu leiten. Die Verwendung superelastischer Drähte hat dabei den Vorteil, dass diese einerseits eine hohe Steifigkeit besitzen, aber andererseits nicht zum Knicken neigen, so dass sie leichter geführt und auch wieder entfernt werden können.

Anwendungen in der Medizintechnik.

Eine andere wichtige Anwendung sind so genannte Stents, die zum Aufspreizen von Adern dienen, die vom Kollaps bedroht sind, siehe Bild. 2.11. Dabei handelt es sich um kleine, rohrförmig gewobene Metalldrähte, die im superelastischen Zustand stark zusammengedrückt und in einen Katheter eingebracht werden. Innerhalb der Ader wird dann der Katheter zurückgezogen, und das Röhrchen entfaltet sich und übt so einen gleichmäßigen Druck auf die Aderwände aus. Bei diesen Stents kommt oft noch ein besonderer Funktionswerkstoff zum Einsatz: Die Spitzen des Stents können mit kleinen Plättchen aus Tantal versehen werden. Tantal ist ein guter Absorber für Röntgenstrahlung und erleichtert so die genaue Positionierung des Stents innerhalb des Körpers.

Stents aus Formgedächtnislegierungen halten Blutgefäße offen.

Auch in der Zahntechnik sind superelastische Legierungen von Vorteil. Dort werden sie als Spanndrähte in Zahnklammern verwendet. Der Vorteil liegt hier



Bild 2.12: Auf ein Signal hin brechender Verschluss (»Frangibolt«). Ein Zylinder aus einer Formgedächtnislegierung wird durch Stromzufuhr erwärmt und kann eine Schraube an einer Kerbe brechen lassen. Solche Verschlüsse werden beispielsweise in der Raumfahrt eingesetzt, um Teile abzusprengen oder Solarsegel auszufalten. (Mit freundlicher Genehmigung der TiNi Aerospace, Inc.)

Superelastische
Zahnspangen
und Brillen
nutzen das
Spannungspla-
teau.

Chirurgische
Klammern
drücken
Knochen
zusammen.

Wie sprengt
man einen
Verschluss?

Aktoren mit
Formgedäch-
nis.

Problem: Der
Effekt
verbraucht
sich.

darin, dass große elastische Dehnungen möglich sind und dass, wenn der Zahn dem Zug des Drahtes folgt, die Spannung wegen des Plateaus in der Spannungs-Dehnungs-Kurve konstant bleibt. Derartige Spangen müssen deshalb seltener nachgespannt werden. Brillengestelle mit superelastischen Bügeln aus Formgedächtnislegierungen können große Verformungen reversibel ertragen und können deswegen auch extremen Belastungen standhalten [63].

Der Ein-Weg-Effekt wird für chirurgische Klammern bei der Knochenheilung eingesetzt: Eine Klammer kann an zwei zu verbindenden Knochen befestigt werden. Erwärmt sie sich auf Körpertemperatur, so verformt sie sich und drückt so die beiden Knochenstücke zusammen.

Eine Anwendung in der Raumfahrt sind auf ein Signal hin brechende Verschlussmechanismen. Dabei wird eine Schraube mit einer Kerbe versehen und dann von einem Zylinder aus einer Formgedächtnislegierung umschlossen, der in der martensitischen Phase komprimiert wurde. Leitet man Strom ein, so erwärmt sich der Zylinder und dehnt sich aus, so dass die Schraube bricht.⁴

Der Zwei-Weg-Effekt wird in der Praxis bisher recht wenig eingesetzt. Ein Zwei-Weg-Aktor⁵ mit externer Spannung (also einer rückstellenden Feder) wurde für das Öffnen und Schließen eines Ventils an einem Thermostaten eingesetzt. Weitere denkbare Anwendungen sind Aktoren in der Mikrotechnik, beispielsweise zur Bewegung von Leseköpfen in Festplatten, Robotgreifer oder aktive Endoskope.

Ein Problem bei der Anwendung des Ein- und Zwei-Weg-Effekts ist, dass diese Effekte sich nicht beliebig oft wiederholen lassen. Bei jedem Phasenübergang innerhalb des Materials bilden sich an den Grenzflächen zwischen den Phasen Defekte. Diese verschieben die Übergangstemperatur, so dass sie nach einigen Tausend Zyklen um mehr als 20 °C verschoben sein kann. Es wird deshalb versucht, Legierungen zu entwickeln, die diesen Effekt nicht aufweisen [46].

4 Ein ähnlicher Effekt ließe sich prinzipiell auch einfach durch thermische Ausdehnung erzielen. Die hierbei erreichten Kräfte sind jedoch relativ klein, so dass große Temperaturänderungen notwendig wären.

5 Ein *Aktor* wandelt ein Signal in eine mechanische Bewegung um.

Ein Nachteil von Bauteilen aus Formgedächtnislegierungen ist, dass die Schaltung, da sie über eine Temperaturänderung erfolgt, meist relativ langsam ist. Insbesondere bei großen Bauteilen erfordert die Wärmekapazität der Bauteile entsprechend lange Aufheizzeiten. Der Vorteil dieser Legierungen liegt dafür darin, dass sich auch komplexe Formänderungen mit großen Deformationen und großen Kräften realisieren lassen. Im nächsten Kapitel werden wir eine andere Materialklasse kennenlernen, die sich genau umgekehrt verhält: Hier sind Deformationswege klein, dafür kann die Schaltung sehr schnell erfolgen.

Nachteil der Formgedächtnislegierungen: Temperaturänderungen erfordern hohe Schaltzeiten.
Vorteil: Große Formänderungen möglich.

2.5 Schlüsselkonzepte

- Kristalline Festkörper können in unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegen. Diese werden durch ihre Einheitszelle beschrieben.
- Systeme im Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T erreichen ein thermisches Gleichgewicht. In diesem Gleichgewicht kann man die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustands \mathcal{Z}_i angeben durch das Boltzmann-Gesetz

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T}.$$

- In einem System bei Temperatur T schwankt die Energie durch thermische Fluktuationen um Beträge in der Größenordnung von $k_B T$.
- Die Entropie in einem abgeschlossenen System ist bestimmt durch die Zahl der möglichen Mikrozustände für einen bestimmten Makrozustand. Im thermischen Gleichgewicht ist der wahrscheinlichste Makrozustand deshalb der mit der höchsten Entropie.
- In einem System im thermischen Gleichgewicht (mit festem Volumen bei fester Temperatur) wird die Freie Energie minimiert.
- Phasenübergänge entstehen, weil unterschiedliche Phasen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der freien Energie besitzen können. Um die Freie Energie zu minimieren, kann ein System deshalb zwischen unterschiedlichen Phasen wechseln, wenn sich die Temperatur ändert.
- Bei hohen Temperaturen liegt ein System in der Phase mit der höchsten Entropie vor, bei niedrigen Temperaturen in der Phase mit der kleinsten Energie.

Funktionswerkstoffe

Physikalische Grundlagen und Prinzipien

Bäker, M.

2014, XV, 299 S. 173 Abb. in Farbe. Mit mehr als 40

Aufg. u. vollst. Lösungen., Softcover

ISBN: 978-3-658-02969-2