

**Magneto-mikrostrukturelle Kopplung  
während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung  
in einkristallinen ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)  
der Fakultät für Maschinenbau  
der Universität Paderborn

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Ing. (FH) Dorothee Niklasch  
aus Rheinbach

Tag des Kolloquiums: 11.12.2009  
Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans Jürgen Maier  
Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Eckhard Quandt

- meinen Eltern und meinem Mann -

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>IV</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>V</b>
<b>Liste der Vorveröffentlichungen</b> .....	<b>VI</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Ferromagnetismus.....	5
2.1.1 Ursachen der magnetischen Kopplung .....	6
2.1.1.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung .....	6
2.1.1.2 Austauschwechselwirkung.....	7
2.1.2 Magnetische Anisotropie .....	9
2.1.2.1 Magnetokristalline Anisotropieenergie.....	10
2.1.2.2 Formanisotropie .....	11
2.1.2.3 Magnetoelastische Anisotropieenergie.....	11
2.1.3 Ferromagnetische Domänen .....	12
2.1.3.1 Ursprung der Domänen.....	12
2.1.3.2 Übergangsbereich zwischen Domänen.....	13
2.2 Formgedächtnislegierungen.....	14
2.2.1 Physikalische Grundlagen der martensitischen Phasenumwandlung .....	14
2.2.1.1 Kristallographie .....	14
2.2.1.2 Thermodynamische Aspekte.....	19
2.2.1.3 Verformungsmechanismen .....	23
2.2.2 Eigenschaften von konventionellen Formgedächtnislegierungen .....	25
2.2.2.1 Einwegeffekt und Pseudoelastizität .....	25
2.2.2.2 Zweiwegeffekt .....	28
2.2.3 Magnetischer Formgedächtniseffekt.....	30
2.2.3.1 Mechanismus .....	30
2.2.3.2 Magneto-mikrostrukturelle Kopplung .....	31
<b>3 Experimentelle Methoden</b> .....	<b>33</b>
3.1 Probenmaterial und -präparation .....	33
3.2 Versuchsaufbau und –durchführung der in-situ Untersuchungen .....	36
3.2.1 Prinzipieller Versuchsablauf.....	36
3.2.2 Mobiler Lastrahmen.....	38

3.2.3	AFM-Lastrahmen.....	41
3.3	Untersuchte Probenzustände und Behandlungsverfahren.....	44
3.3.1	Überblick über die untersuchten Probenzustände.....	44
3.3.2	Thermo-mechanisches Trainieren.....	45
3.3.3	Wärmebehandlungen .....	46
3.3.4	Altern unter Spannung.....	47
3.4	Zusätzliche experimentelle Untersuchungsmethoden .....	49
3.4.1	Phasenuntersuchungen mittels Röntgenbeugung.....	49
3.4.2	Transmissionselektronenmikroskopie .....	51
<b>4</b>	<b>Charakterisierung der magneto-mikrostrukturellen Kopplung.....</b>	<b>53</b>
4.1	Auswertung der in-situ Versuche für das Legierungssystem Co-Ni-Ga .....	53
4.1.1	Ausgangszustand .....	53
4.1.2	Thermo-mechanisch trainiert.....	63
4.1.3	Homogenisiert.....	71
4.1.4	Gealtert.....	81
4.2	Auswertung der in-situ Versuche für das Legierungssystem Ni-Fe-Ga .....	91
4.2.1	[100] Orientierung .....	91
4.2.2	[123] Orientierung .....	104
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen über das Auftreten eines spannungs-unterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes .....</b>	<b>108</b>
5.1	Legierungssystem Co-Ni-Ga .....	108
5.1.1	Ausgangszustand .....	108
5.1.2	Thermo-mechanisch trainiert.....	110
5.1.3	Homogenisiert.....	111
5.1.4	Gealtert.....	113
5.1.5	Zusammenfassung .....	115
5.2	Legierungssystem Ni-Fe-Ga .....	118
5.2.1	[100]-Orientierung.....	118
5.2.2	[123]-Orientierung.....	120
5.2.3	Zusammenfassung .....	121
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>122</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>125</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>128</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>136</b>

<b>Verzeichnis der Symbole .....</b>	<b>137</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>139</b>
<b>Danksagungen .....</b>	<b>140</b>

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die magneto-mikrostrukturelle Kopplung in einkristallinen ferromagnetischen Co-Ni-Ga und Ni-Fe-Ga Formgedächtnislegierungen während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung untersucht, um Aussagen über das Vorkommen eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes treffen zu können.

Bei der Co-Ni-Ga-Versuchsreihe wurde neben der Charakterisierung des Ausgangszustandes auch der Einfluss verschiedener Behandlungsverfahren auf die magneto-mikrostrukturelle Kopplung analysiert. Ein thermo-mechanisches Trainieren, ein Homogenisieren und eine Alterung unter Spannung verändern jeweils die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften des Ausgangszustandes, und es ergibt sich für jeden untersuchten Zustand eine andere magneto-mikrostrukturelle Kopplung.

Beim Legierungssystem Ni-Fe-Ga konzentrierten sich die Versuche auf den Ausgangszustand; es wurden jedoch zwei verschiedene Orientierungen [100] und [123] untersucht. Die Ergebnisse spiegeln nicht nur für die beiden untersuchten Orientierungen eine unterschiedliche Entwicklung der Mikro- und Magnetstruktur während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung wider, sondern auch die [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben untereinander zeigen abhängig von der atomaren Ordnung nicht das gleiche Verhalten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das größte Potential für magnetische Formgedächtnisanwendungen Co-Ni-Ga-Legierungen nach dem thermo-mechanischen Trainieren und beim Legierungssystem Ni-Fe-Ga [100]-orientierte Proben mit Bildung von modulierten Martensitstrukturen besitzen.

## **Abstract**

The present study reports on direct magneto-microstructural observations made during the stress-induced martensitic transformation in Co-Ni-Ga and Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloy single crystals. The ramifications of the results with respect to the magneto-microstructural coupling that may cause the magnetic shape memory effect in these alloys under constant external stress is addressed.

For the Co-Ni-Ga crystals the evolution of the microstructure and the associated magnetic domain morphology as a function of applied strain were investigated in the as-grown, thermo-mechanically trained, homogenized and aged condition. Each treatment alters the martensite formation mechanisms and the magnetic domain configuration and therefore, the magneto-mechanical coupling for each condition is different.

The Ni-Ga-Fe alloy was investigated in the as-grown condition and two orientations [100] and [123] were studied. The results demonstrated that not only the stress-induced martensite and the magnetic domain structure evolve quite differently in the two orientations, but also depending on the atomic structure, the behavior of the [100] oriented crystals among each other is dissimilar.

The results of this work show that Co-Ni-Ga alloys in the thermo-mechanical trained condition and [100]-oriented Ni-Fe-Ga alloy single crystals with formation of modulated martensitic structures have the greatest potential for magnetic shape memory applications.

## Liste der Vorveröffentlichungen

D. Niklasch, H. J. Maier, I. Karaman: „*Design and application of a mechanical load frame for in situ investigation of ferromagnetic shape memory alloys by magnetic force microscopy*“, Rev. Sci. Instrum. 79 (2008) 113701-1-4.

D. Niklasch, J. Dadda, H. J. Maier, I. Karaman: „*Magneto-microstructural coupling during stress-induced phase transformation in  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  ferromagnetic shape memory alloy single crystals*“, J. Mater. Sci. 43 (2008) 6890-6901.

D. Niklasch, H. J. Maier, I. Karaman, Y. I. Chumlyakov: „*In-Situ Characterization of Stress-Induced Martensite and Related Magnetic Domain Structure in Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy Single Crystals*“, Proc. of Internat. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT) 2008, im Druck.



## 1 Einleitung

Ferromagnetische Formgedächtnislegierungen (FGL) können nicht nur die konventionellen Formgedächtniseigenschaften wie Einwegeffekt und Pseudoelastizität zeigen, sondern es können auch unter Erfüllung bestimmter Voraussetzungen bei Anlegen eines Magnetfeldes hohe reversible Dehnungen induziert werden [1-5]. Dieser sogenannte magnetische Formgedächtniseffekt tritt in der Tieftemperaturphase Martensit auf und ist auf eine Umorientierung von Martensitvarianten durch die Verschiebung von Zwillingsgrenzen zurückzuführen [6]. Notwendige Voraussetzungen für das Vorkommen des magnetischen Formgedächtniseffektes in FGL sind eine hohe magnetische Anisotropie der Martensitphase und eine geringe Energie zum Verschieben von Zwillingsgrenzen. Weiterhin belegen verschiedene Studien, dass es eine magnetomikrostrukturelle Kopplung zwischen den Martensitzwillingen und den magnetischen Domänen gibt [7-13].

Die erste Beobachtung des magnetischen Formgedächtniseffektes wurde von Ullakko *et al.* 1996 berichtet [1]. Es wurde eine reversible Dehnung von fast 0,2 % bei Anlegen eines Magnetfeldes von 8 kOe bei  $-8^{\circ}\text{C}$  (unterhalb der Umwandlungstemperaturen) in einer einkristallinen  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -Legierung gemessen. Die anfangs beobachtete Dehnung ist jedoch nur ein Bruchteil dessen, was erreicht werden kann. Sehr große magnetfeldinduzierte Dehnungen von bis zu 10 % sind im Legierungssystem Ni-Mn-Ga realisierbar [2-3]

Diese magnetfeldinduzierten Dehnungen übersteigen die erreichbaren Dehnungen von Piezokeramiken, die in der Größenordnung von 0,1 % liegen, und von magnetostriktiven Materialien (z.B. Terfenol-D mit ca. 0,24 % Dehnung) um ein Vielfaches [14]. Zudem kann der magnetische Formgedächtniseffekt mit einer höheren Leistung als der konventionelle thermoelastische Formgedächtniseffekt erfolgen, da dieser vollständig in der ferromagnetischen Martensitphase auftritt und nicht über eine zeitintensive Temperaturänderung sondern durch Anlegen eines Magnetfeldes ausgelöst wird [15]. Beim magnetischen Formgedächtniseffekt können daher Frequenzen bis in den kHz-Bereich erzielt werden [16].

Die schnellen Reaktionszeiten in Kombination mit den hohen Dehnungen machen ferromagnetische Formgedächtnislegierungen zu aussichtsreichen Materialien für Sensor- und Aktoranwendungen. Daher wurde seit der Beobachtung des magnetischen Formgedächtniseffektes intensiv auf diesem Gebiet geforscht. Der magnetische Form-

gedächtniseffekt wurde auch in Fe-Pd- und Fe-Pt-Legierungen beobachtet [4-5], doch die meist untersuchten ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen sind weiterhin Ni-Mn-Ga-Legierungen.

Allerdings weist das Legierungssystem Ni-Mn-Ga einige Eigenschaften auf, die für einen industriellen Einsatz als Sensor- oder Aktormaterial ungünstig sind [17]. So können sich aufgrund der sehr hohen Abhängigkeit einiger kritischer Parameter von inneren Defekten im Material die Eigenschaften von einem Kristall zum nächsten unterscheiden, welches eine Massenproduktion erschwert. Weiterhin ist die Curie-Temperatur, unterhalb der die Legierungen ferromagnetisches Verhalten zeigen, mit Werten unterhalb von 100 °C für viele Anwendungen zu gering. Das größte Problem jedoch ist die hohe Sprödigkeit des Materials und die damit verbundene geringe Blockierspannung, d.h. der Effekt setzt schon bei sehr geringen Spannungen ein. Für Aktormaterialien wird aber sehr häufig eine höhere Belastbarkeit vorausgesetzt. Daher wurden in letzter Zeit vermehrt andere Legierungssysteme, die den konventionellen Formgedächtniseffekt zeigen und deren Martensitphase ferromagnetisch ist, untersucht, um die oben genannten Probleme zu überwinden.

Vielversprechende Kandidaten sind Co-Ni-Ga- und Ni-Fe-Ga-Legierungen, da die Duktilität in diesen Legierungssystemen durch die Bildung von zweiten Phasen verbessert werden kann [18, 19]. Beide Legierungssysteme zeigen gute konventionelle Formgedächtnischarakteristiken im Bereich der Heusler-Zusammensetzung ( $X_2YZ$ ) und die strukturellen, magnetischen und thermo-mechanischen Eigenschaften wurden bereits vielfach untersucht [20-30].

So zeigen Co-Ni-Ga-Legierungen stabile Spannungs-Dehnungs-Antworten bei zyklischer Belastung und besitzen ein großes Temperaturfenster bis zu 425 °C für die spannungsinduzierte Phasenumwandlung, was dieses Legierungssystem auch für Hochtemperaturanwendungen interessant macht [23, 25]. In einer Studie wurde bereits von magnetfeldinduzierten Dehnungen berichtet; diese sind aber mit bis zu 0,011 % in hochtexturierten schmelzgesponnenen Bändern und 0,003 % in Polykristallen sehr gering [31]. Nach Chernenko *et al.* können in Co-Ni-Ga-Kristallen keine großen magnetfeldinduzierten Dehnungen erzeugt werden, da im Vergleich zu Ni-Mn-Ga-Legierungen die magnetische Anisotropie geringer und die Spannung für die Verschiebung von Zwillingsgrenzen höher sind [22].

Die Eigenschaften der Ni-Fe-Ga-Legierungen sind dagegen aussichtsreicher für magnetische Formgedächtnisanwendungen. In diesem Legierungssystem werden bei

Abkühlung aus der Austenitphase oder durch Anlegen einer äußeren mechanischen Spannung modulierte Martensitstrukturen gebildet [26-28]. Diese modulierten Martensitstrukturen sind auch eine bekannte Eigenschaft von Ni-Mn-Ga-Legierungen und für die hohen magnetfeldinduzierten Dehnungen in diesem Legierungssystem verantwortlich [3]. Weiterhin sind die magnetischen Eigenschaften ähnlich denen der Ni-Mn-Ga-Legierungen. Die Martensitphase besitzt eine höhere Magnetisierung als die Austenitphase und eine hohe magnetische Anisotropie [27, 29-30]. Allerdings konnte in diesem Legierungssystem bis jetzt nur eine magnetfeldinduzierte Dehnung von 0,02 % bei 5 K erreicht werden [29]. Dies wird auf die geringe Mobilität der Zwillingsgrenzen bei dieser tiefen Temperatur zurückgeführt.

Um Aussagen über die Möglichkeit eines großen magnetischen Formgedächtniseffektes in Co-Ni-Ga- und Ni-Fe-Ga-Legierungen treffen zu können, ist die Kenntnis der magneto-mikro-strukturellen Kopplung zwischen der Zwillingsstruktur und den magnetischen Domänen wichtig. Es gibt jedoch nur wenige Studien für beide Legierungssysteme, in denen diese Kopplung analysiert wurde [12, 32-36]. Weiterhin wird in diesen Studien nur thermisch induzierter Martensit untersucht, und es gibt daher gegenwärtig keine Informationen über die Korrelation zwischen spannungsinduzierten Martensit und den magnetischen Domänenstrukturen in der Literatur. Die Untersuchung dieser Korrelation kann jedoch Aufschluss über die möglichen Mechanismen beim magnetischen Formgedächtniseffekt geben, da der magnetische Formgedächtniseffekt in Analogie zur spannungsinduzierten Entzwilligung verläuft und die mechanische Energie zur Verschiebung von Zwillingsgrenzen annähernd äquivalent zur magnetischen Energie ist [37]. Demzufolge besteht auch die Möglichkeit, dass eine äußere mechanische Spannung den magnetischen Formgedächtniseffekt unterstützen und die benötigten Magnetfeldstärken zur Verschiebung von Zwillingsgrenzen reduzieren kann.

In der vorliegenden Arbeit wird daher erstmals die magneto-mikrostrukturelle Kopplung zwischen spannungsinduziertem Martensit und den magnetischen Domänenstrukturen in einkristallinen Co-Ni-Ga- und Ni-Fe-Ga-Legierungen untersucht, um Aussagen über das Vorkommen eines größeren magnetischen Formgedächtniseffektes in diesen Legierungssystemen unter Zuhilfenahme einer äußeren mechanischen Spannung treffen zu können. Zur Charakterisierung der magneto-mikrostrukturellen Kopplung wurden *in-situ* Versuche bei ausgewählten Dehnungszuständen durchgeführt. Hierfür wurden spezielle Lastrahmen entwickelt, die es ermöglichten, die Mikrostruktur mittels

optischer Mikroskopie (OM) und EBSD (engl.: Electron Backscatter Diffraction) und die dazugehörige magnetische Domänenstruktur mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie (engl.: Magnetic Force Microscopy (MFM)) in Abhängigkeit von der angelegten mechanischen Spannung zu analysieren.

Bei der Co-Ni-Ga-Legierung wurde nicht nur der Ausgangszustand, sondern auch der Einfluss von verschiedenen Behandlungsverfahren auf die magneto-mikrostrukturellen Kopplung untersucht. Die Co-Ni-Ga-Einkristalle wurden nach der *in-situ* Versuchsreihe im Ausgangszustand thermo-mechanisch trainiert, anschließend homogenisiert und zuletzt unter Spannung gealtert. Ziel dieser verschiedenen Behandlungsverfahren war es, die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften so einzustellen, dass die Voraussetzungen für das Vorkommen des magnetischen Formgedächtniseffektes verbessert werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Die Werkstoffe Co-Ni-Ga und Ni-Fe-Ga, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, gehören zur Materialklasse der ferromagnetischen FGL. In diesen Legierungen können unter bestimmten Voraussetzungen hohe reversible Dehnungen durch Anlegen eines Magnetfeldes induziert werden [1-5].

Um diesen magnetischen Formgedächtniseffekt zu verstehen, werden in Kapitel 2.1 zunächst die Eigenschaften von Ferromagneten und die Ausbildung von magnetischen Domänen erklärt. Danach werden in Kapitel 2.2 die Grundlagen zu FGL und die mikrostrukturellen und magnetischen Voraussetzungen für das Vorkommen des magnetischen Formgedächtniseffektes erläutert.

### 2.1 Ferromagnetismus

Der Ferromagnetismus beruht auf der Kopplung von magnetischen Momenten, die eine langreichweitige Ordnung eingehen [38]. Unterhalb einer charakteristischen Temperatur, der Curie-Temperatur ( $T_c$ ), kommt es zu einer spontanen Orientierung der magnetischen Momente, so dass ohne ein äußeres Magnetfeld eine spontane Magnetisierung auftritt. Die magnetischen Momente sind im Ferromagneten parallel ausgerichtet. In Abbildung 2.1 werden die Orientierung der magnetischen Momente in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

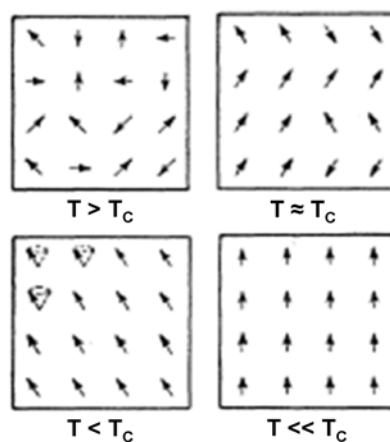


Abbildung 2.1: Orientierung der magnetischen Momente in einem Ferromagneten (mod. nach [39])

In den nachfolgenden Unterkapiteln 2.1.1 und 2.1.2 werden die Ursachen der Kopplung zwischen den magnetischen Momenten und die magnetische Anisotropie, die die Richtung der Magnetisierung festlegt, erläutert. Eine weitere charakteristische Eigenschaft von Ferromagneten ist die Domänenbildung, welche in Unterkapitel 2.1.3 erklärt wird.

## 2.1.1 Ursachen der magnetischen Kopplung

### 2.1.1.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Eine Ursache der magnetischen Kopplung können Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sein. Nachfolgend wird aber anhand allgemein gültiger Berechnungen gezeigt, dass diese nicht maßgeblich zur ferromagnetischen Ordnung beitragen. Es wird zunächst das magnetische Feld eines Dipolmomentes und daraus die magnetische Wechselwirkungsenergie abgeschätzt.

Für das magnetische Feld  $\vec{B}_{Dipol}$  eines Dipolmomentes  $\vec{m}$  im Abstand  $\vec{r}$  gilt [40]:

$$\vec{B}_{Dipol} = \mu_0 \frac{3(\vec{m}\vec{r})\vec{r} - r^2\vec{m}}{r^5} \quad (2.10)$$

Bei einem für einen Kristall typischen Gitterabstand von  $r = 3 \text{ \AA}$  und bei einem Moment der typischen Größe von  $\mu_B \approx 10^{-23} \text{ Am}^2$  ergibt sich mit  $\mu_0 \approx 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$  nach 2.10 ein Feld von

$$B_{Dipol} \approx \mu_0 \frac{\mu_B}{r^3} \approx 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \cdot \frac{10^{-23} \text{ Am}^2}{(3 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3} \approx 0.5 \text{ T} \quad (2.11)$$

Für die magnetische Energie  $\vec{E}$  eines Dipolmomentes gilt:

$$\vec{E}_{Dipol} = \vec{m} \cdot \vec{B}_{Dipol} \quad (2.12)$$

Die magnetische Energie eines zweiten Momentes mit der gleichen Größenordnung im Abstand  $r$  beträgt damit

$$E_{Dipol} = \mu_B B_{Dipol} \approx 10^{-23} \text{ Am}^2 \cdot 0.5 \text{ T} \approx 5 \cdot 10^{-24} \text{ J} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (2.13)$$

Diese Wechselwirkungsenergie liegt in der gleichen Größenordnung wie die thermische Energie  $E_{therm}$  bei  $T_C$  [41].

$$E_{therm} = k_B T_C \quad \text{mit } k_B \approx 9 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K.} \quad (2.14)$$

Der Energiebetrag entspricht daher einer Ordnungstemperatur von ungefähr 0,3 K. Somit lassen sich durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nur Ordnungstemperaturen von wenigen Kelvin erklären. Die Ordnungstemperaturen von typischen Ferromagneten sind aber um einige Größenordnungen größer (Eisen: 1043 K, Kobalt: 1388 K, Nickel: 627 K) [38]. Mit reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung können also die parallele Ausrichtung der magnetischen Momente und die damit verbundene spontane Magnetisierung nicht erklärt werden.

### 2.1.1.2 Austauschwechselwirkung

In der Molekularfeldtheorie wird angenommen, dass es eine innere Wechselwirkung gibt, die zur parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente führt [42]. Diese innere Wechselwirkung wird als Austauschfeld bezeichnet. Das Austauschfeld  $B_E$  wird wie ein Magnetfeld behandelt und ist proportional zur Magnetisierung  $\vec{M}$ :

$$\vec{B}_E = \lambda \mu_0 \vec{M} \quad (2.15)$$

wobei  $\lambda$  eine temperaturunabhängige Konstante ist.

Mit dieser Annahme sieht jeder Spin die mittlere Magnetisierung aller Spins, obwohl eigentlich nur die Spins der nächsten Nachbarn relevant sind.

Oberhalb von  $T_C$  verschwindet die parallele Ausrichtung der magnetischen Momente aufgrund von Wärmebewegung und der Ferromagnet geht in die paramagnetische Phase

über. Daher ist  $T_C$  von der Stärke des Austauschfeldes abhängig und diese Abhängigkeit lässt sich mit Hilfe von  $\lambda$  beschreiben.

Es gilt das Curie-Weiß-Gesetz:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_{ext}} = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.16)$$

mit  $\chi$  = Suszeptibilität,  $B_{ext}$  = externes Feld,  $C$  = Curie-Konstante und  $T_C$  = Curie-Temperatur.

Beträgt die Temperatur  $T = C\lambda$  in Gleichung 2.16, so liegt eine Singularität vor, d.h. für eine unendliche Suszeptibilität bei einem verschwindenden externen Feld tritt eine endliche Magnetisierung auf. Es existiert somit eine spontane Magnetisierung.

Mit der Molekularfeldtheorie lässt sich auch die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung, die in Abbildung 2.1 b) graphisch dargestellt ist, herleiten.

Der Ursprung des Austauschfeldes beruht auf Austauschwechselwirkungen, die einen rein elektrostatischen Ursprung haben und nur quantenmechanisch erklärbar sind. Ein wichtiges Modell zur Beschreibung der Austauschwechselwirkungen ist das Heisenberg-Modell. Hierbei kann die Energie der Wechselwirkungen  $U$  zwischen zwei Elektronen mit den Spins  $s_1$  und  $s_2$  in der Form

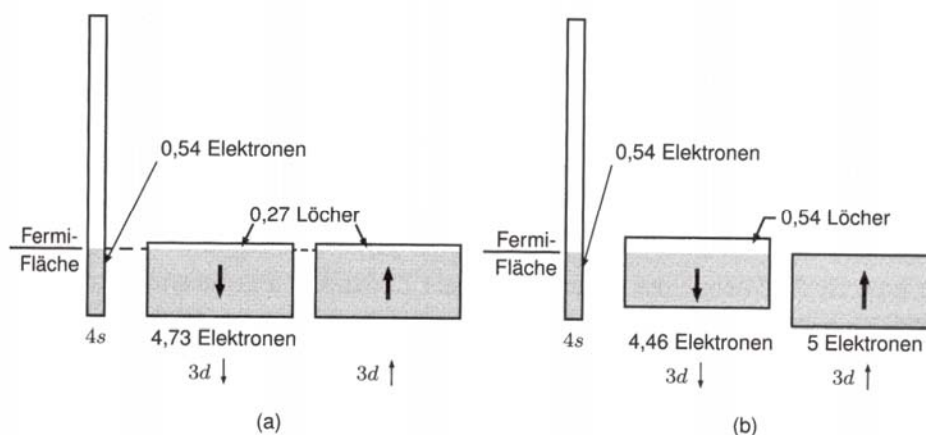
$$U = -2Js_1 \cdot s_2 \quad (2.19)$$

geschrieben werden, wobei  $J$  das Austauschintegral ist und mit dem Überlapp der Elektronenverteilung zusammenhängt.

Dieser Energiebetrag, der als Austauschenergie bezeichnet wird, hängt von der Orientierung der Spins ab. Bei gleicher Orientierung können beide Spins nach dem Pauli-Prinzip nicht zur gleichen Zeit am selben Ort sein; für antiparallele Spins ist dies jedoch möglich.



Mit dem Heisenberg-Modell lässt sich die Ursache der ferromagnetischen Ordnung bei den 3d-Metallen (Fe, Co, Ni und ihre Legierungen) nur bedingt erklären [41]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Heisenberg-Modell für Elektronen, die an Atomen lokalisiert sind, gilt. Bei ferromagnetischen Metallen tragen jedoch die delokalisierten Elektronen, die auch für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind, zum Magnetismus bei. Eine geeignete Beschreibung für den ferromagnetischen Charakter der 3d-Metalle liefert das Bändermodell, welches in Abbildung 2.2 am Beispiel der Energiebänder von Nickel veranschaulicht ist [42]. Oberhalb von  $T_C$  verhält sich Nickel paramagnetisch, da beide Spinorientierungen gleich oft vorkommen und gleich viele Löcher im 3d-Band vorhanden sind (Abbildung 2.2 (a)). Unterschreitet man  $T_C$ , so bewirkt die Austauschwechselwirkung eine Bandverschiebung (Abbildung 2.2 (b)). Dadurch überwiegt eine Spinorientierung und Nickel wird ferromagnetisch.



**Abbildung 2.2: Energiebänder von Nickel in Abhängigkeit von der Temperatur: (a) oberhalb und (b) unterhalb von  $T_C$  [42]**

### 2.1.2 Magnetische Anisotropie

Die spontane Magnetisierung in ferromagnetischen Stoffen ist nicht beliebig orientiert, sondern sie richtet sich entlang einer Richtung minimaler Energie aus [38]. Diese Richtung bezeichnet man als leichte Richtung. Die Arbeit, die ein externes Magnetfeld aufbringen muss, um die Magnetisierung aus dieser Richtung herauszudrehen, bezeichnet man als magnetische Anisotropieenergie. Diese setzt sich aus unterschiedlichen Anisotropiebeiträgen zusammen, insb. aus der magnetokristallinen Anisotropieenergie, der Formanisotropie und der magnetoelastischen Anisotropieenergie.

## 2.1.2.1 Magnetokristalline Anisotropieenergie

Die magnetokristalline Anisotropieenergie bewirkt, dass sich die Magnetisierung entlang bestimmter kristallografischer Richtungen in einem ferromagnetischen Kristall ausrichtet [42]. Daher erhält man unterschiedliche Magnetisierungskurven in Abhängigkeit der Richtung des externen Magnetfeldes. Diese Abhängigkeit zeigt Abbildung 2.3. Die leichte Richtung im kubisch raumzentrierten Eisen ist  $[100]$  und im kubisch flächenzentrierten Nickel  $[111]$ , während das hexagonale Kobalt senkrecht zur Grundfläche leichter magnetisierbar ist.

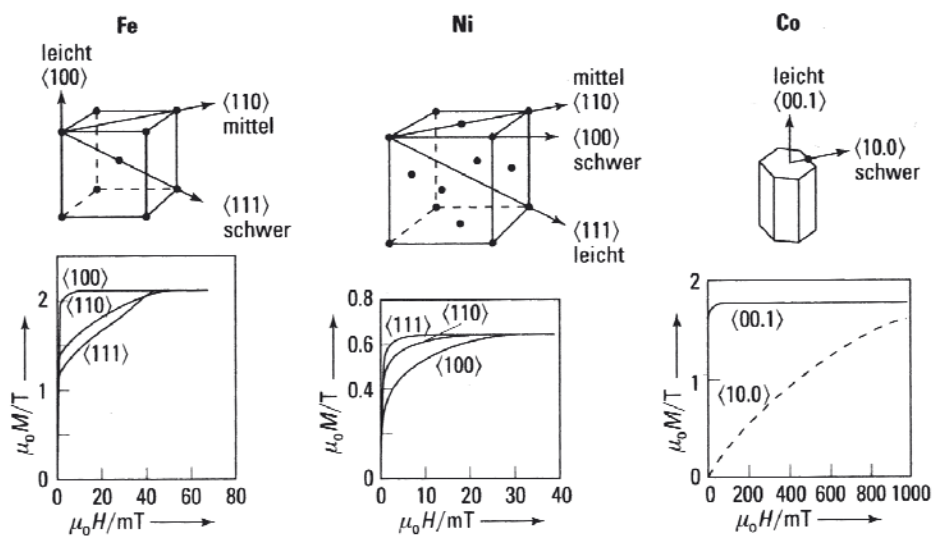


Abbildung 2.3: Magnetisierungskurve für verschiedene Kristallrichtungen in Einkristallen aus Fe, Ni und Co [38]

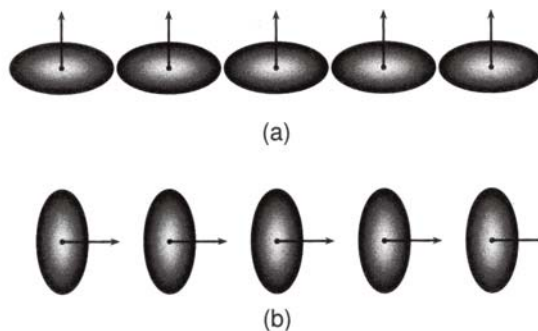


Abbildung 2.4: Asymmetrie des Überlapps der Elektronenverteilung benachbarter Atome [42]

Eine Ursache der magnetokristallinen Anisotropieenergie liegt in der Asymmetrie des Überlapps der Elektronenverteilung [42] (Abbildung 2.4). Diese Asymmetrie ist eine Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Eine Drehung der Spinrichtung relativ zu den

Kristallrichtungen ändert den Überlapp der Elektronenverteilung und somit die Austauschenergie nach Formel 2.19. Der in Abbildung 2.4 dargestellte Überlapp in (a) liefert eine andere Austauschenergie als der in (b).

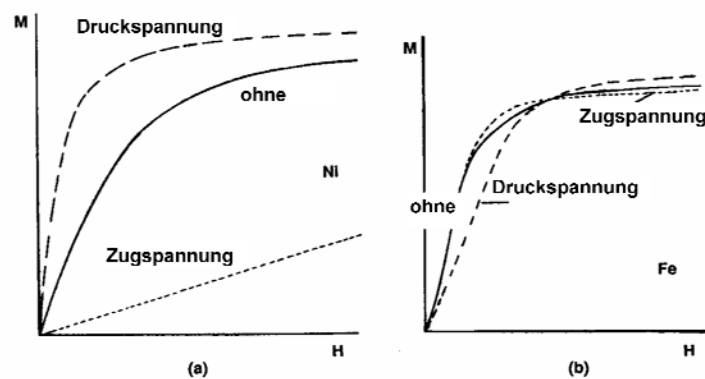
### 2.1.2.2 Formanisotropie

Die Formanisotropie wird hervorgerufen durch die Form und Abmessungen eines magnetischen Körpers [38]. Ursache hierfür sind die langreichweitigen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Diese lassen an der Oberfläche der Probe magnetische „Pole“ entstehen, um in der Probe ein homogenes Magnetfeld einzustellen. Die hierbei auftretenden Streufelder tragen wesentlich zur Bildung der ferromagnetischen Domänen, die in Unterkapitel 2.1.3 erläutert wird, bei.

### 2.1.2.3 Magnetoelastische Anisotropieenergie

Die magnetoelastische Anisotropieenergie wird durch eine Verzerrung des ferromagnetischen Kristalls hervorgerufen [38]. So kann ein Ferromagnet seine Gesamtenergie durch eine spontane Verzerrung des Gitters verringern, wenn die Richtung der Magnetisierung geändert wird. Diesen Effekt nennt man Magnetostriktion.

Die magnetoelastische Anisotropieenergie kann auch durch innere oder äußere mechanische Spannungen verändert werden, da die Spannungen über das Hooksche Gesetz mit den elastischen Verzerrungen zusammenhängen [41]. Dieser Einfluss auf die Magnetisierungseigenschaften ist für Ni und Fe in Abbildung 2.5 verdeutlicht.



**Abbildung 2.5:** Einfluss von mechanischen Spannungen auf die Magnetisierungseigenschaften von (a) Ni und (b) Fe [43]

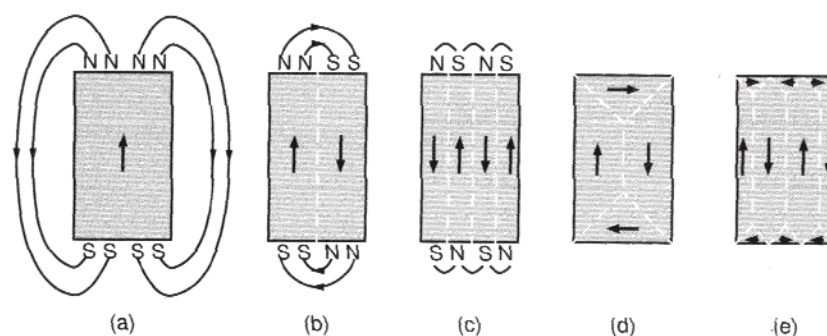
Da die magnetoelastische Anisotropieenergie eng mit der magnetokristallinen verbunden ist, zeigen unterschiedliche Kristallstrukturen verschieden ausgeprägte Magnetisierungseigenschaften in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

### 2.1.3 Ferromagnetische Domänen

Die in Ferromagneten auftretende spontane Magnetisierung unterhalb von  $T_C$  erzeugt nach außen hin nahezu kein Magnetfeld. Dies führte Weiss auf die Bildung von magnetischen Domänen zurück [44]. Magnetische Domänen sind Bereiche mit gleicher Ausrichtung der magnetischen Momente im Ferromagneten, die untereinander so angeordnet sind, dass die Gesamtmagnetisierung nahezu Null ist.

#### 2.1.3.1 Ursprung der Domänen

Die Ausbildung der Domänenstruktur beruht auf der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen, in Ferromagneten auftretenden Energiebeiträgen: der Austauschenergie, der magnetokristallinen Anisotropieenergie und der Streufeldenergie [42]. Die aus dieser Wechselwirkung konfigurierten Domänen führen zu einer Verringerung der Gesamtenergie des Ferromagneten. Dies ist in Abbildung 2.6 am Beispiel der Streufeldenergie veranschaulicht. Die gezeichneten Strukturen stellen jeweils Querschnitte durch einen ferromagnetischen Einkristall dar.



**Abbildung 2.6: Entstehung der ferromagnetischen Domänen durch Reduzierung der Streufeldenergie [42]**

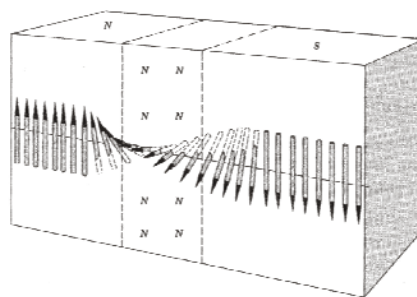
Die magnetischen „Pole“ an der Kristalloberfläche der einzelnen Domäne in Abbildung 2.6 (a) bewirken eine hohe magnetische Energie. Durch Aufteilen des Kristalls in Domänen mit antiparallelen Magnetisierungsrichtungen ( $180^\circ$  Domänen) kann die

magnetische Energie reduziert werden (Abbildung 2.6 (b) und (c)). Eine vollständige Eliminierung des Streufeldes kann durch die Konfiguration von sogenannten Abschlussdomänen ( $90^\circ$  Domänen) an der Kristalloberfläche erreicht werden (Abbildung 2.6 (d) und (e)). Hierbei dreht die Magnetisierung an der Domänengrenze der Abschlussdomäne um  $90^\circ$ , so dass ein geschlossener Kreis entsteht und kein äußeres Streufeld auftritt.

Die Domänenstrukturen vieler Ferromagneten können aufgrund der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Energiebeiträgen sehr viel komplexer sein, jedoch ist ihre Ausbildung immer auf eine Reduzierung der Gesamtenergie zurückzuführen.

### 2.1.3.2 Übergangsbereich zwischen Domänen

Den Übergangsbereich zwischen zwei Domänen mit unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung bezeichnet man als Bloch-Wand [42]. Die Ausdehnung der Bloch-Wand wird über die Austauschenergie und die magnetische Anisotropieenergie bestimmt. So dreht die Magnetisierungsrichtung in einer Bloch-Wand zur Verringerung der Austauschenergie stetig über mehrere Gitterebenen und nicht in einem Sprung (Abbildung 2.7).



**Abbildung 2.7: Übergangsbereich zwischen zwei Domänen mit antiparalleler Magnetisierungsrichtung [42]**

Die magnetische Anisotropie begrenzt aber die Wandbreite, da innerhalb der Bloch-Wand die Ausrichtung der magnetischen Momente größtenteils nicht entlang der leichten Richtung erfolgt.

## 2.2 Formgedächtnislegierungen

Die Bezeichnung „Formgedächtnislegierung“ basiert auf der Eigenschaft dieser Legierungen, sich an eine definierte Form auch nach einer Verformung zu „erinnern“ [45]. Die Voraussetzung für diesen sog. Formgedächtniseffekt ist eine martensitische Phasenumwandlung der Kristallstruktur im festen Zustand. Die physikalischen Grundlagen dieser Phasenumwandlung werden in Kapitel 2.2.1 und die daraus resultierenden Formgedächtniseffekte (Einweg- und Zweiwegeeffekt) sowie das zugehörige Phänomen „Pseudoelastizität“ werden in Kapitel 2.2.2 erläutert. Diese Formgedächtniseigenschaften werden über eine Temperaturänderung und/oder durch Anlegen einer mechanischen Spannung ausgelöst. Die relativ neue Klasse der ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen kann neben diesen konventionellen Formgedächtniseigenschaften entsprechende Effekte durch Anlegen eines Magnetfeldes zeigen. Die Grundlagen zu diesem sog. magnetischen Formgedächtniseffekt werden in Kapitel 2.2.2 erklärt.

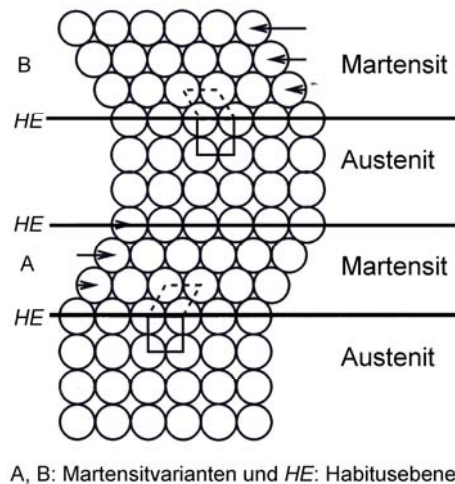
### 2.2.1 Physikalische Grundlagen der martensitischen Phasenumwandlung

#### 2.2.1.1 Kristallographie

Es gibt zwei verschiedene Mechanismen bei Phasenumwandlungen im festen Zustand: über Diffusion von Atomen oder über Atomverlagerung [45]. Erfolgt die Phasenumwandlung über Diffusion, dann bewegen sich einzelne Atome meist über Zwischengitterplätze oder Leerstellen durch die Matrix und die neugebildete Phase besitzt eine andere chemische Ordnung oder Zusammensetzung als die Ausgangsphase. Diese Platzwechselmechanismen sind sowohl zeit- als auch temperaturabhängig. Im Gegensatz hierzu bewegen sich die Atome bei einer Verlagerung kooperativ, d.h., dass die jeweiligen direkten Nachbarn gleich bleiben und sich nur die Abstände der Atome ändern. Die chemische Zusammensetzung bleibt folglich unverändert. Diese Phasenumwandlungen bezeichnet man auch als athermisch, da keine langreichweitige Atomwanderung nötig ist und die Menge der neugebildeten Phase somit nur von der Temperatur abhängt.

Die martensitische Phasenumwandlung gehört zu den athermischen Phasenumwandlungen. Hierbei bildet sich bei Unterschreiten einer kritischen Temperatur aus einer meist kubischen Hochtemperaturphase durch Gitterscherung eine Tieftemperatur-

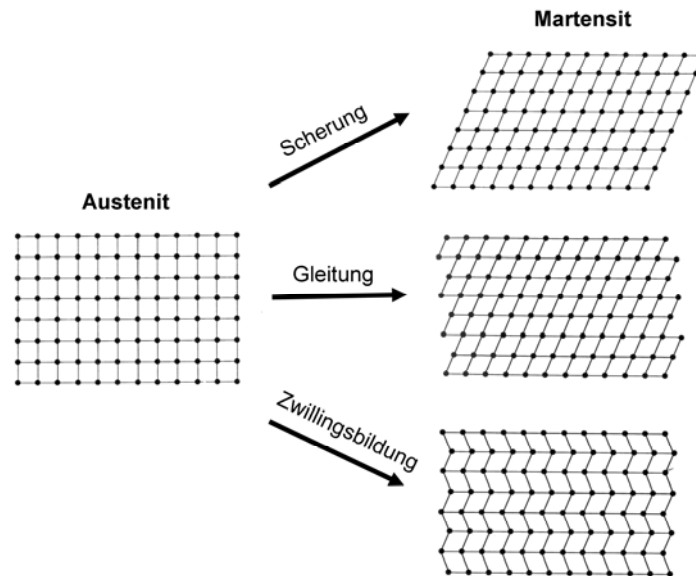
phase mit geringerer Kristallsymmetrie [46]. Die Hochtemperaturphase wird Austenit, die Tieftemperaturphase Martensit genannt. Die martensitische Umwandlung ist in Abbildung 2.8 stark vereinfacht skizziert.



**Abbildung 2.8: Modellhafte Darstellung der martensitischen Umwandlung (mod. nach [46])**

Da die Martensitphase eine geringere Kristallsymmetrie als die Austenitphase aufweist, können sich viele Martensitvarianten mit gleicher Struktur aber unterschiedlicher Orientierung aus der Austenitphase bilden. In Abbildung 2.8 ist dies durch die Martensitvarianten A und B veranschaulicht. Die Grundlage für den Formgedächtniseffekt ist die Reversibilität dieser Umwandlung. Bei Temperaturerhöhung über eine kritische Temperatur wird die Martensitphase instabil und wandelt wieder in die ursprüngliche Austenitphase um.

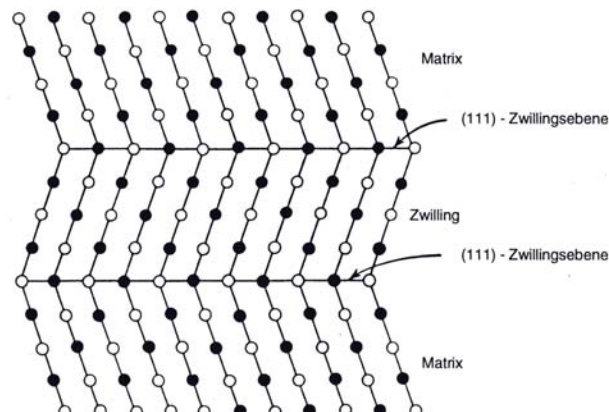
Abbildung 2.8 zeigt weiterhin, dass trotz der relativ kleinen Atomverlagerungen die martensitische Umwandlung mit einer Gestaltsänderung verbunden ist. Daher treten hohe Verzerrungen um die gebildete Martensitphase auf, welche erhebliche Spannungen in der Matrix erzeugen. Aus diesem Grund erfolgt die martensitische Umwandlung nicht über reine Scherung, sondern über Anpassungsprozesse (Akkommodation), die die elastische Verzerrungsenergie minimieren (Abbildung 2.9). In Abbildung 2.9 sind zwei Möglichkeiten der gitterinvarianten Verformung dargestellt: Gleitung und Zwillingsbildung. In beiden Fällen wandelt die Einheitszelle in die Martensitstruktur um, wobei aber im Gesamten die makroskopische Form der Austenitphase beibehalten wird [45]. Gleitung ist aufgrund der plastischen Verformung des Martensits durch Versetzungen ein irreversibler Prozess, während die Zwillingsbildung reversibel ist.



**Abbildung 2.9: Abbau der elastischen Verzerrungsenergie durch Gleitung und Zwillingsbildung (mod. nach [45])**

Da für den Formgedächtniseffekt die Akkommodation reversibel sein muss, ist die Zwillingsbildung der Hauptanpassungsmechanismus bei Formgedächtnislegierungen. Die Zwillingsbildung wird daher im Folgenden näher beschrieben.

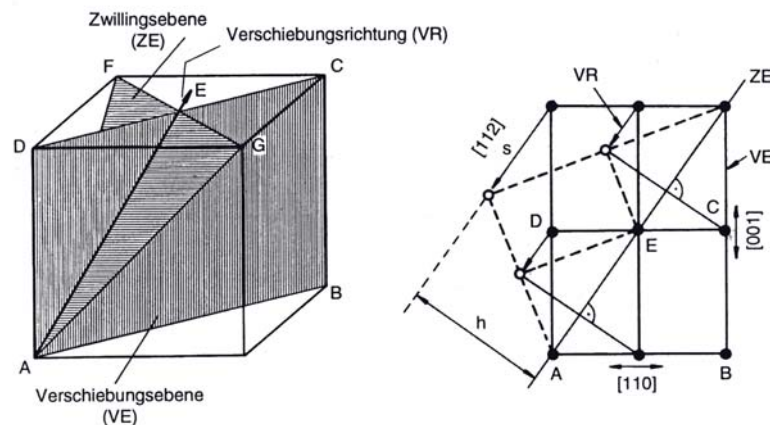
Zwillinge sind Bereiche in einem Kristall, die über eine Symmetrieoperation miteinander verbunden sind [46]. Hierbei kann der eine Kristallbereich über eine Spiegelung an einer Ebene oder über eine Drehung um eine Achse in den anderen Kristallbereich überführt werden. Zwillinge können bei der Rekristallisation oder durch mechanische Verformung entstehen [47]. Da die Zwillingsbildung während der martensitischen Umwandlung in FGL über Gitterscherung erfolgt und die Bildung von Rekristallisationszwillingen nicht mit einer Scherung verbunden ist, wird nur auf die Verformungszwillinge eingegangen.



**Abbildung 2.10: Atomanordnung in Matrix und Zwilling eines kfz Kristall [47]**



Abbildung 2.10 zeigt die Atomanordnung in einem kubisch flächenzentrierten (kfz) Kristall. Hierbei ist der eine Kristallbereich (Zwilling) das Spiegelbild eines anderen (Matrix). Die Grenzfläche zwischen den beiden Kristallbereichen (Spiegelebene) wird als Zwillingsebene bezeichnet. Zur vollständigen Beschreibung der Zwillingengeometrie, Zwillingssystem genannt, wird neben der Zwillingsebene  $\{hkl\}$  auch die Richtung der Scherung (Verschiebung)  $\langle uvw \rangle$  angegeben. Die Verschiebungsrichtung ist die Richtung der Schnittlinie von Zwillingsebene und Verschiebungsebene. Die Verschiebungsebene steht senkrecht zur Zwillingsebene und in dieser Ebene lässt sich die Zwillingbildung über die Verschiebung von Atomen darstellen. Abbildung 2.11 zeigt die Zwillingbildung und die kristallographische Lage der Zwillingselemente (Zwillingsebene (ZE), Verschiebungsrichtung (VR) und Verschiebungsebene (VE)) in einem kfz Kristall. Das Zwillingssystem ist in diesem Fall  $\{111\} \langle 112 \rangle$  und die Verschiebungsebene  $\{110\}$ .

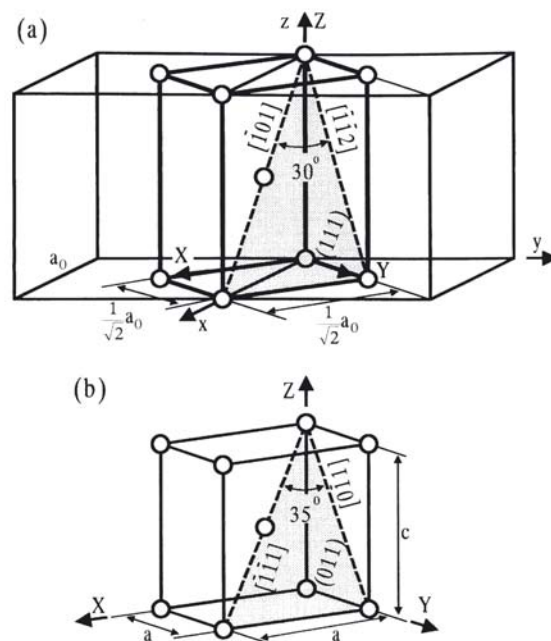


**Abbildung 2.11: Zwillingbildung in einem kfz Kristall [47]**

Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung der elastischen Verformungsenergie neben Gleitung und Zwillingbildung ist die Bildung einer an die Verzerrungen angepassten Mikrostruktur [46]. Wie bereits oben erwähnt, können wegen der Erniedrigung der Kristallsymmetrie bei der martensitischen Umwandlung viele gleichwertige Martensitvarianten mit unterschiedlicher Orientierung aus der Austenitphase entstehen. Bei der sog. Selbstakkommodation werden nur bestimmte Martensitvarianten ausgewählt, die sich so formieren, dass sie sich in ihrer verzerrenden Wirkung gegenseitig aufheben. Makroskopisch kommt es daher bis auf ein Oberflächenrelief zu keiner Formänderung. Die so gebildeten Martensitstrukturen können miteinander verzwilligt vorliegen und/oder auch eine innere Verzwilligung aufweisen.

Die Gestaltsänderung bei der martensitischen Phasenumwandlung ist linear, d.h., eine Richtung wird in eine andere Richtung und eine Ebene in eine andere Ebene überführt [46]. Eine Ebene jedoch wird bei der martensitischen Phasenumwandlung nicht verzerrt. Diese Ebene, die die Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit bildet (siehe Linie  $HE$  in Abbildung 2.8), wird Habitusebene genannt.

Die Mechanismen, die zur Bildung der Martensit- aus der Austenitkristallstruktur ohne Diffusion führen, unterscheiden sich von Legierung zu Legierung. Jedoch ist es immer möglich, die Martensit- aus der Austenitkristallstruktur über die Kombination aus Streckung, Stauchung und Scherung entlang bestimmter Richtungen zu erhalten, da es feste Orientierungsbeziehungen zwischen den beiden Kristallstrukturen gibt. Bei Stählen kann man die martensitische Umwandlung anhand des Bain-Modells beschreiben. Hierbei wandelt die kfz Austenitstruktur in eine tetragonal raumzentrierte (trz) Martensitstruktur um. Abbildung 2.12 (a) zeigt zwei benachbarte kfz Elementarzellen, die eine kubisch raumzentrierte (krz) Elementarzelle enthalten. Über die Streckung der X- und Y-Achse und über die Stauchung der Z-Achse erhält man die trz Martensitstruktur (Abbildung 2.12 (b)).



**Abbildung 2.12: Mechanismus der Phasenumwandlung von kfz Austenitstruktur (a) zu trz Martensitstruktur (b) bei Stählen nach Bain [46]**

Weiterhin können aus Abbildung 2.12 die Orientierungsbeziehungen zwischen Austenit und Martensit ermittelt werden. Die Richtungen  $[\bar{1}01]_A$  und  $[\bar{1}\bar{1}2]_A$  sowie die Ebene

$(111)_A$  im Austenitgitter werden zu  $[\bar{1}\bar{1}1]_M$  und  $[0\bar{1}1]_M$  sowie  $(011)_M$  im Martensitgitter. Es gilt die sog. Kurdjumov-Sachs-Beziehung [48]:

$$(111)_A \parallel (100)_A \quad \text{und} \quad [\bar{1}01]_A \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_M$$

Die  $(111)_A$ -Ebene hat eine dreizählige Symmetrie, d.h. die c-Achse des Martensits kann anstelle entlang der z-Achse in Abbildung 2.12 gleichermaßen entlang der x- und y-Achse verlaufen [46]. Folglich können drei verschieden orientierte Martensitvarianten entstehen. Allerdings wurden in Experimenten bis zu 24 verschiedene Martensitvarianten gefunden [48]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass jeder der drei Martensitvarianten außerdem in Zwillinglage vorkommt und es vier  $\{111\}_A$ -Ebenen im Austenit gibt. Somit können insgesamt  $6 \times 4 = 24$  verschieden orientierte Martensitvarianten aus einem Austeniteinkristall entstehen.

Die martensitische Umwandlung lässt sich aber nicht allein durch die zur Änderung der Kristallstruktur notwendige Gitterdeformation und durch die gitterinvariante Verformung beschreiben [46]. Zur Einhaltung der Orientierungsbeziehungen ist zusätzlich eine Gitterrotation notwendig. Nach der phänomenologischen Theorie nach Wechsler, Liebermann und Read, die die drei vorher genannten Prozesse enthält, können alle kristallographischen Parameter wie Habitusebene, Orientierungsbeziehung, etc. berechnet werden [49].

### 2.2.1.2 Thermodynamische Aspekte

Zur Beschreibung der thermodynamischen Triebkraft bei der martensitischen Umwandlung wird die Differenz der freien Gibbschen Energien  $\Delta G$  beider Phasen gebildet [46]. Um eine martensitische Umwandlung von Martensit zu Austenit hervorzurufen, muss die Gibbsche Energie des Martensits kleiner sein als die des Austenits. Der Verlauf der freien Gibbschen Energien für beide Phasen als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die beiden Phasen befinden sich bei  $T_0$  im thermodynamischen Gleichgewicht. Allerdings ist zur Martensitbildung eine Unterkühlung  $\Delta T_S$  bis zur Martensitstarttemperatur  $M_S$  und zur Rückumwandlung eine Überhitzung bis zur Austenitstarttemperatur  $A_S$  notwendig.

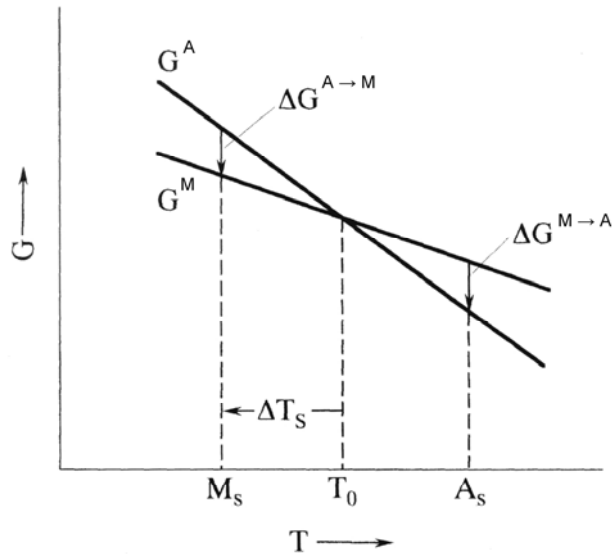


Abbildung 2.13: schematischer Verlauf der Gibbschen Energie  $G^A$  für Austenit und  $G^M$  für Martensit in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  (mod. nach [46])

Ursache hierfür sind zwei Energieterme nicht chemischer Natur  $\Delta G_{nc}$ , die zusätzlich zum chemischen Energieterm  $\Delta G_c$  aus der strukturellen Umwandlung von Austenit zu Martensit auftreten:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_{nc} = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e \quad (2.20)$$

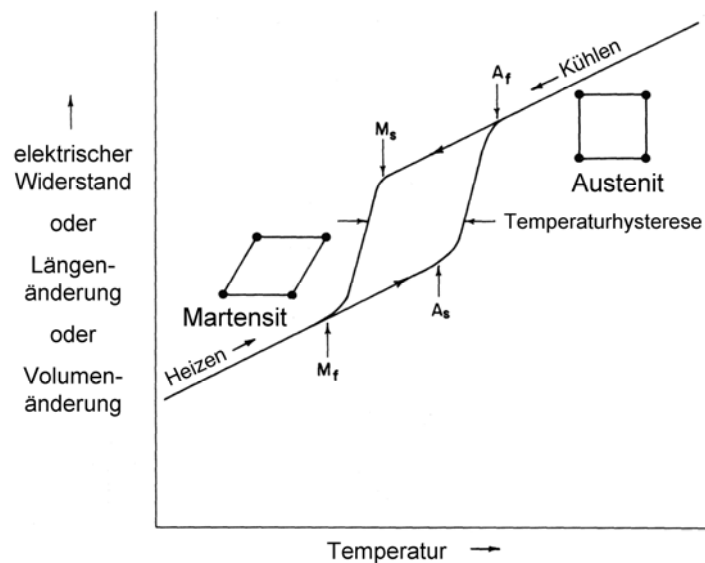
Der nicht chemische Energieterm  $\Delta G_{nc}$  setzt sich aus zwei verschiedenen Beiträgen  $\Delta G_s$  und  $\Delta G_e$  zusammen. Der Energieterm  $\Delta G_s$  (s = engl. surface, hier: Grenzfläche) resultiert aus der inneren Reibung, die beim Verschieben der Phasengrenzen entsteht, und aus der Erzeugung von Defekten bei der Gitterscherung. Die elastische Verzerrungsenergie, die bei der martensitischen Umwandlung gespeichert wird, wird mit dem Energieterm  $\Delta G_e$  berücksichtigt. In vielen Fällen sind  $\Delta G_{nc}$  und  $\Delta G_c$  ungefähr gleich groß.

Zur Bildung von Martensit aus dem Austenitgebiet ist daher eine Unterkühlung unterhalb von  $T_0$  erforderlich, und da  $\Delta G_{nc}$  mit Erhöhung des Volumenanteils an Martensit steigt, ist eine zunehmende Unterkühlung bis zur vollständigen Umwandlung notwendig. Die martensitische Umwandlung ist somit mit einer Temperaturhysterese verbunden, und die Umwandlungstemperaturen unterscheiden sich während eines Heiz- oder Kühlzyklus.

Die martensitische Umwandlung erfordert nach Gleichung 2.20 Keimbildung und -wachstum. Der Energiebetrag, der zur Bildung von Keimen erforderlich ist, ist bei der

martensitischen Umwandlung sehr groß [50]. Daher erfolgt die Keimbildung meist an Fremdkeimen wie Gitterdefekten, Einschlüssen oder Ausscheidungen (heterogene Keimbildung).

Die Umwandlungstemperaturen können über die Messung von Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden, da die physikalischen Eigenschaften von Austenit und Martensit verschieden sind. Dies ist in Abbildung 2.14 veranschaulicht [45].

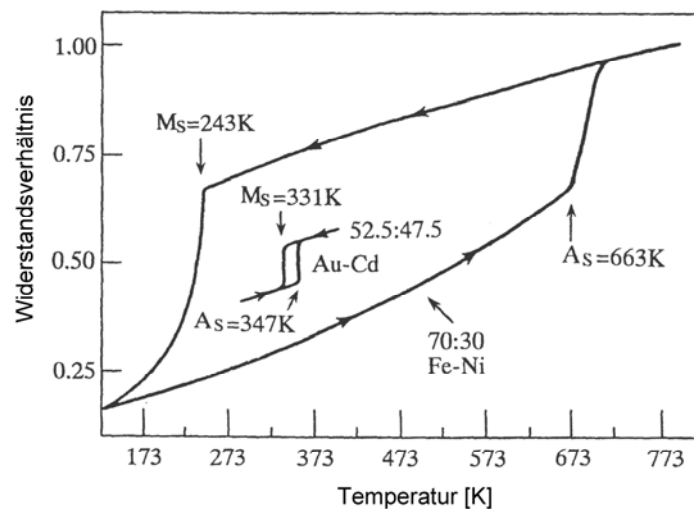


**Abbildung 2.14: Hypothetische grafische Darstellung der Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer martensitischen Phasenumwandlung (mod. nach [45])**

Die Martensitstarttemperatur ( $M_s$ ) ist die Temperatur, bei der durch Abkühlung aus dem Austenitgebiet die martensitische Umwandlung beginnt. Bei der Martensitfinishtemperatur ( $M_f$ ) ist die Umwandlung von Martensit zu Austenit vollständig abgeschlossen. Die Rückumwandlung vollzieht sich im Temperaturintervall zwischen Austenitstart- ( $A_s$ ) und Austenitfinishtemperatur ( $A_f$ ).

Bei der martensitischen Umwandlung kann thermoelastischer oder nicht-thermoelastischer Martensit entstehen. Diese beiden Umwandlungsformen sind in Abbildung 2.15 anhand der Legierungssysteme Au-Cd und Fe-Ni veranschaulicht. Die Temperaturhysterese der Au-Cd Legierung ist mit ca. 15 K sehr klein, während die der Fe-Ni-Legierung mit ungefähr 400 K sehr groß ist. Die geringe Hysteresebreite der Au-Cd-Legierung resultiert aus einer sehr hohen Mobilität der Phasengrenzen zwischen Austenit und Martensit; die Triebkräfte für die Umwandlung sind gering. Zudem ist die

Umwandlung kristallografisch reversibel, d.h. der Martensit wandelt beim Heizen wieder in die ursprüngliche Austenitstruktur um. Diese Umwandlungsform bezeichnet man als thermoelastisch und bildet die Grundlage für den Formgedächtniseffekt und dazugehörige Phänomene. Bei einer nicht-thermoelastischen Umwandlung wie im Falle der Fe-Ni-Legierung sind die Triebkräfte dagegen sehr groß und die Phasengrenzenbeweglichkeit ist sehr stark eingeschränkt. Die Rückumwandlung erfolgt über Keimbildungsprozesse des Austenits und ist daher nicht reversibel.



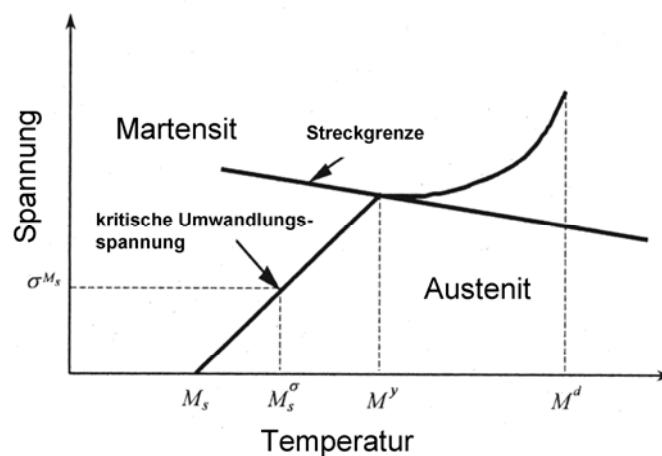
**Abbildung 2.15: Widerstandsverhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Au-Cd- und eine Fe-Ni-Legierung [46]**

Die Triebkraft zur Bildung von Martensit kann nicht nur thermischer, sondern auch mechanischer Natur sein [45]. Da die martensitische Umwandlung über Scherung erfolgt, wird diese durch mechanische Spannungen beeinflusst [46]. Es gibt eine Äquivalenz zwischen Temperatur und Spannung: Eine Temperaturerniedrigung ist äquivalent zu einer Spannungserhöhung [45]. So kann die Bildung von Martensit oberhalb von  $M_s$  über Anlegen einer Spannung induziert werden. Wenn keine plastische Verformung in der Austenitphase auftritt, dann ist diese spannungsinduzierte martensitische Umwandlung wie die thermoelastische reversibel. Bei Wegnahme der Spannung wandelt der Martensit wieder in die ursprüngliche Austenitphase um. Die Spannung, die benötigt wird, um Martensit oberhalb von  $M_s$  zu bilden, steigt linear mit der Temperatur an. Diese lineare Abhängigkeit wird mit der Clausius-Clapeyron Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\sigma}{dM_s} = -\frac{\Delta H}{T\varepsilon_0} \quad (2.21)$$

mit  $d\sigma$  = angelegte Spannung (uniaxial),  $dM_s$  = verschobene Martensitstarttemperatur,  $\Delta H$  = latente Umwandlungswärme,  $T$  = Temperatur,  $\varepsilon_0$  = Umwandlungsdehnung.

Abbildung 2.16 zeigt schematisch den Verlauf der kritischen uniaxialen Spannung  $\sigma^{M_s}$  zur Bildung von Martensit in Abhängigkeit von der Temperatur.



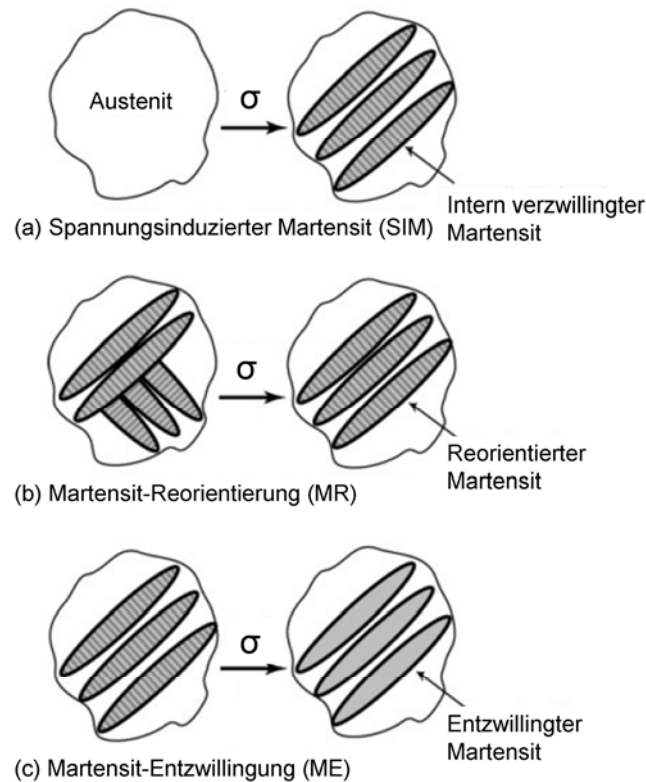
**Abbildung 2.16:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs der kritischen Temperatur und der kritischen Spannung zur Bildung von Martensit (mod. nach [51])

Bei  $M_s$  ist die kritische Spannung  $\sigma^{M_s}$  gleich Null. Oberhalb von  $M_s$  steigt die kritische Umwandlungsspannung  $\sigma^{M_s}$  nach Gleichung 2.21 mit Erhöhung der Temperatur linear bis zur Temperatur  $M^y$  an. Bei  $M^y$  sind die kritische Umwandlungsspannung  $\sigma^{M_s}$  und die Streckgrenze der Austenitphase  $\sigma_y$  gleich groß. Folglich treten oberhalb von  $M^y$  plastische Verformungen vor der Bildung von Martensit in der Austenitphase auf. Die obere Temperaturgrenze zur verformungsinduzierten Bildung von Martensit ist  $M^d$ . Oberhalb von  $M^d$  wird die Verformung hauptsächlich über Versetzungsbewegung getragen und die martensitische Phasenumwandlung tritt nicht mehr auf.

### 2.2.1.3 Verformungsmechanismen

Eine wesentliche Eigenschaft von FGL ist die hohe Beweglichkeit von Austenit-Martensit- bzw. Martensit-Martensit-Phasengrenzen bei Anlegen einer mechanischen

Spannung. Es gibt drei verschiedene Verformungsmechanismen, deren Dehnungen reversibel sind [52]: spannungsinduzierter Martensit (SIM), Martensit-Reorientierung (MR) und Martensit-Entzwilligung (ME). Diese Verformungsmechanismen werden in Abbildung 2.17 schematisch veranschaulicht.



**Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der drei verschiedenen reversiblen Verformungsmechanismen in FGL (mod. nach [52])**

SIM wird, wie bereits im vorherigen Unterkapitel erläutert, bei einer Temperatur oberhalb von  $M_s$  durch Anlegen einer kritischen Spannung gebildet (Abbildung 2.17 (a)). Diese Umwandlung ist im Idealfall vollständig reversibel, wenn  $M'$  nicht überschritten wird. Charakteristisch für SIM ist die Bildung von bevorzugten intern verzwilligten Martensitvarianten, die günstig zur angelegten Spannung orientiert sind. Diese Varianten rufen die größte Formänderung entlang der Spannungsrichtung hervor [45]. Die Auswahl der Martensitvarianten erfolgt analog der Aktivierung von Gleitsystemen zur Versetzungsbewegung. Die Martensitvarianten, deren Schmid-Faktor ( $\sin \chi \cos \lambda$ ) am höchsten ist, werden ausgewählt [46]. Hierbei ist  $\chi$  der Winkel zwischen der Habitusebenennormalen und der Belastungsrichtung und  $\lambda$  der Winkel zwischen der Richtung der Scherung und der Belastungsrichtung.



MR ist ein Verformungsmechanismus, der unterhalb von  $M_s$  vorwiegend in selbstakkommodierten Martensitstrukturen vorkommt [52]. Die Mikrostruktur besteht aus verschiedenen orientierten Martensitstrukturen, die intern verzwilligt sind (Abbildung 2.17 (b)). Bei Anlegen einer äußeren Spannung werden intern verzwilligte Martensitstrukturen in andere durch die Wanderung von Martensitphasengrenzen umgewandelt. Es wachsen analog zu SIM diejenigen intern verzwilligten Martensitstrukturen, die günstig zur Belastungsrichtung orientiert sind. Die ungünstig orientierten Martensitstrukturen werden durch MR eliminiert und der selbstakkommodierte Zustand geht verloren. Hierbei können ähnlich wie bei der Induzierung von SIM große reversible Dehnungen erreicht werden.

Während MR zwischen verschiedenen orientierten intern verzwilligten Martensitstrukturen auftritt, impliziert ME dagegen das Wachstum eines zur Belastungsrichtung günstig orientierten Zwillings auf Kosten des anderen innerhalb einer intern verzwilligten Martensitstruktur (Abbildung 2.17 (c)). Hierbei wird ein Zwilling durch Zwillingsgrenzenschiebung vollständig eliminiert. ME ist im Vergleich zu SIM und MR ein energetisch ungünstigerer Verformungsmechanismus und tritt daher sehr häufig erst im Anschluss an SIM oder MR auf.

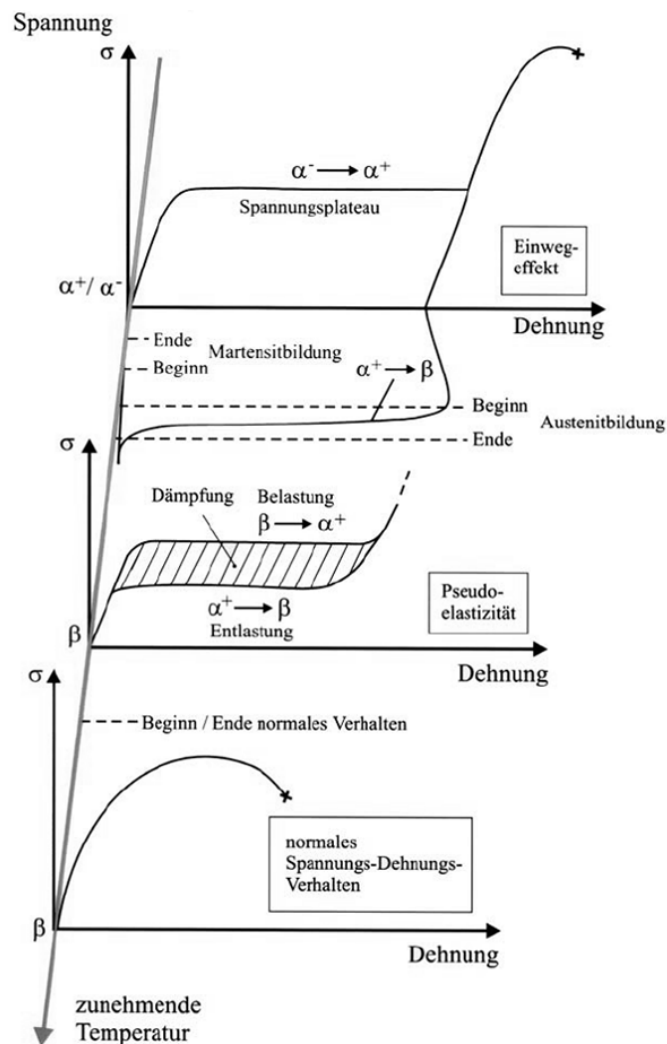
### 2.2.2 Eigenschaften von konventionellen Formgedächtnislegierungen

Die Grundlage für den Formgedächtniseffekt und die dazugehörigen Phänomene bilden die thermoelastische martensitische Umwandlung (Kapitel 2.2.1.2) und die für diesen Umwandlungsmechanismus charakteristischen Verformungsmechanismen (Kapitel 2.2.1.3). Hierbei gibt es je nach Temperaturbereich und thermo-mechanischer Vorgeschichte drei verschiedene Effekte mit Formgedächtnis: Ein- und Zweiwegeeffekt sowie Pseudoelastizität. Diese werden in den nachfolgenden Unterkapiteln erläutert.

#### 2.2.2.1 Einwegeeffekt und Pseudoelastizität

Das mechanische Werkstoffverhalten von FGL ist sehr stark von der Temperatur abhängig und resultiert in unterschiedliche Spannungs-Dehnungs-Kurven [53]. In Abbildung 2.18 ist das mechanische Werkstoffverhalten für drei charakteristische Temperaturbereiche dargestellt. Unterhalb von  $M_f$  wird der Einwegeeffekt beobachtet,

während sich die FGL oberhalb von  $A_f$  pseudoelastisch verhält. Wird jedoch  $M^d$  überschritten, so setzt normales Spannungs-Dehnungsverhalten ein.



**Abbildung 2.18: Dreidimensionales Spannungs-Dehnungs-Temperatur-Diagramm, welches das mechanische Werkstoffverhalten einer Formgedächtnislegierung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt [53]**

Der Mechanismus des Einwegeffektes ist in Abbildung 2.19 schematisch anhand eines vereinfachten zweidimensionalen Modells skizziert. Nach der thermisch induzierten martensitischen Umwandlung liegt eine selbstakkommodierte Martensitstruktur vor [45]. Diese Umwandlung erfolgt wegen der Selbstakkommodation ohne Formänderung. In dem skizzierten Fall bilden sich zwei unterschiedlich orientierte Martensitvarianten  $\alpha^+$  und  $\alpha^-$ . (Abbildung 2.19 von (a) nach (b)). Die selbstakkommodierte Martensitstruktur wird bei Anlegen einer mechanischen Spannung zunächst elastisch verformt (Abbildung 2.18 oben) [53]. Nach Überschreiten einer kritischen Spannung wird ein Spannungsplateau erreicht. Entlang dieses Plateau-

bereiches wachsen zur Belastungsrichtung günstig orientierte Martensitvarianten über MR und ME. Hierbei treten hohe Dehnungen auf, da die Selbstakkommodation verloren geht [45]. Am Ende des Plateaubereiches ist das Wachstum der bevorzugten Martensitvarianten abgeschlossen, und es liegen nur noch günstig orientierte Martensitvarianten vor [53]. In Abbildung 2.19 ist die Martensitvariante  $\alpha^+$  günstiger orientiert und wächst auf Kosten der Martensitvariante  $\alpha^-$ , so dass am Ende des Plateaubereiches die Martensitvariante  $\alpha^-$  vollständig eliminiert ist (Abbildung 2.19 von (b) nach (c)).

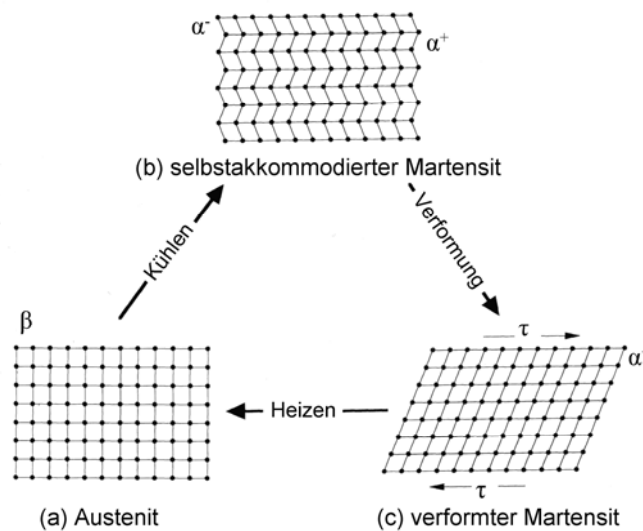


Abbildung 2.19: Mechanismus des Einwegeffektes (mod. nach [45])

An das Spannungsplateau schließt sich wieder ein elastischer Bereich an (Abbildung 2.18 oben). Wird hier ein kritischer Formänderungsgrad überschritten, so setzt plastische Verformung durch Versetzungsbewegung ein.

Nach Entlastung geht der elastische Verformungsanteil zurück; die über MR und ME induzierten Dehnungen bleiben erhalten. Der Einwegeffekt wird durch Erwärmung oberhalb von  $A_f$  ausgelöst. Dem Einwegeffekt liegt zu Grunde, dass nur in der Martensitphase aufgrund der geringeren Kristallsymmetrie im Vergleich zur Austenitphase verschieden orientierte Varianten vorkommen können. Es ist jedoch nur eine einzige Austenitstruktur möglich. Daher wandelt der verformte Martensit bei Erwärmung oberhalb von  $A_f$  in die ursprüngliche Austenitstruktur ( $\beta$ ) um und die Legierung hat sich an ihren Ausgangszustand „erinnert“ (Abbildung 2.19 von (c) nach (a)). Bei Abkühlung setzt wiederum die thermisch induzierte Martensitbildung ohne

eine Formänderung ein (Abbildung 2.18 oben und Abbildung 2.19 von (a) nach (b)). Bei plastischer Verformung wird eine bleibende Dehnung beibehalten.

Oberhalb von  $A_f$  ändert sich jedoch das mechanische Werkstoffverhalten, da die FGL vollständig in der Austenitphase vorliegt (Abbildung 2.18 Mitte). Der Austenit wird bei Anlegen einer mechanischen Spannung anfangs elastisch verformt. Bei Überschreiten der kritischen Spannung  $\sigma^{Ms}$  bildet sich entlang eines Spannungsplateaus SIM. Da nur bevorzugte Martensitvarianten gebildet werden, werden hohe Dehnungen erreicht. Bei Entlastung wandelt der SIM wieder in Austenit um, da die Austenitphase in diesem Temperaturbereich thermisch stabiler ist. Die Rückumwandlung schließt wie bei der thermoelastischen Umwandlung eine Hysterese ein. Dieses Werkstoffverhalten bezeichnet man als Pseudoelastizität. Eine vollständige Rückumwandlung tritt jedoch nur für Temperaturen unterhalb von  $M'$  ein. Die theoretisch erreichbaren pseudoelastischen Dehnungen in Abhängigkeit von der Einkristallorientierung und der Anteil von ME an der Gesamtdehnung können basierend auf der Energieminimierungstheorie berechnet werden [25, 54, 55].

Die obere Temperaturgrenze von Pseudoelastizität ist  $M^d$ , da die Verformung oberhalb dieser Temperatur hauptsächlich über Versetzungsbewegung getragen wird und die martensitische Phasenumwandlung nicht mehr auftritt [53]. Die austenitische FGL zeigt daher normales Spannungs-Dehnungs-Verhalten (Abbildung 2.18 unten).

### 2.2.2.2 Zweiwegeeffekt

Die Formänderung des Martensits wird beim Einwegeffekt durch die Rückumwandlung in den Austenit zurückgebildet. Bei der anschließenden Abkühlung erfolgt die martensitische Umwandlung ohne Änderung der Form. Der Einwegeffekt beinhaltet somit nur eine Formänderung.

FGL, die den Zweiwegeeffekt zeigen, können sich dagegen an zwei Formen erinnern [56]. Der Verlauf von Spannung, Dehnung und Temperatur beim Zweiwegeeffekt ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Nach einer Verformung des Martensits wird nicht nur der Austenitzustand (Strecke 1-2), sondern bei der darauffolgenden Umwandlung von Austenit zu Martensit auch der vorherige Dehnungszustand fast vollständig wieder angenommen (Strecke 2-3). Durch Variieren der Temperatur kann zwischen den beiden

Zuständen gewechselt werden (entlang der Strecken 3-2 und 2-3). Es ist keine äußere Spannung mehr erforderlich.

Der Zweivegeeffekt muss der FGL jedoch vorher durch spezielle thermo-mechanische Behandlungen aufgeprägt werden [45]. Diese Behandlungen werden als „Training“ bezeichnet. Es gibt verschiedene Trainingsmethoden, jedoch ist allen gemeinsam, dass sie Mikrospannungen in der FGL erzeugen, die die Keimbildung und das Wachstum des Martensits beeinflussen.

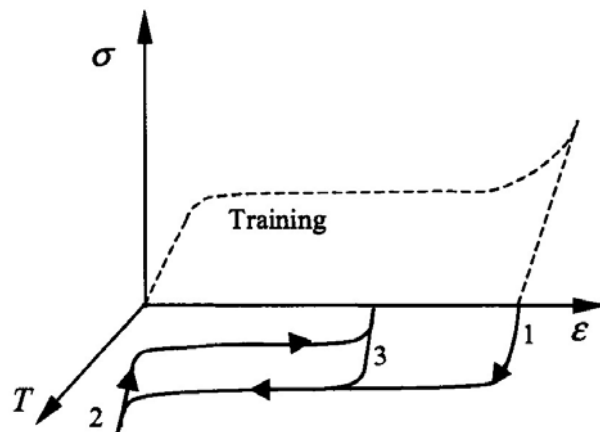


Abbildung 2.20: Verlauf von Spannung, Dehnung und Temperatur beim Zweivegeeffekt [56]

Die FGL verhalten sich nach dem Training wie bei einer spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung [45]. Die Mikrospannungen begünstigen die Bildung und das Wachstum von nur bestimmten Martensitvarianten. Daher tritt bei der Abkühlung von Austenit zu Martensit eine spontane Formänderung ein.

Die meisten Trainingsmethoden basieren auf einer mehrfachen Umwandlung von der Austenit- in die bevorzugt orientierte Martensitphase [46]. Hierzu zählen z.B. die mehrfache Wiederholung des Einwegeeffektes oder Temperaturzyklen bei einer konstanten Dehnung oder Spannung. Die Trainierzyklen resultieren in der Bildung von komplexen Versetzungsanordnungen. Die Versetzungsanordnungen bewirken, dass die beim Trainieren gebildeten Martensitvarianten auch bei nachfolgenden Thermozyklen thermodynamisch bevorzugt werden.

Neben den Trainierzyklen gibt es auch verschiedene einmalige Behandlungsmethoden. Hierzu gehört z.B. das Altern unter ausreichend hohen Temperaturen und Spannungen in der Austenitphase. Die Ausscheidungen, die während des Alterns unter Spannung gebildet werden, induzieren Spannungsfelder in der Matrix. Diese Spannungsfelder und

die Wechselwirkung zwischen der Martensitbildung und den bevorzugt orientierten Ausscheidungen bewirken den reversiblen Zweibegeeffekt.

### 2.2.3 Magnetischer Formgedächtniseffekt

Legierungen, die eine thermoelastische martensitische Umwandlung aufweisen und deren Martensitphase ferromagnetisch ist, können neben den konventionellen Formgedächtniseigenschaften (Kapitel 2.2.2) auch bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes in der Tieftemperaturphase Martensit eine reversible Formänderung zeigen. Der Mechanismus dieses magnetischen Formgedächtniseffektes und die zugrundeliegende magneto-mikrostrukturelle Kopplung werden in den Unterkapiteln 2.2.3.1 bzw. 2.2.3.2 erklärt.

#### 2.2.3.1 Mechanismus

Der magnetische Formgedächtniseffekt tritt vollständig in der ferromagnetischen Martensitphase auf und verläuft analog der Entzwilligung bei Anlegen einer mechanischen Spannung (siehe Abbildung 2.21) [37]. Das Magnetfeld verändert die Zwillingsstruktur über die Verschiebung von Zwillingsgrenzen, so dass die Zwillingsvariante, deren Magnetisierung günstig zur Richtung des Magnetfeldes orientiert ist, wächst [15].

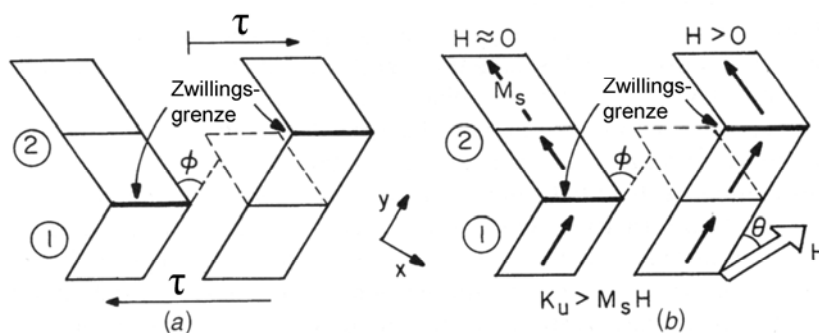


Abbildung 2.21: Mechanismen für Zwillingsgrenzenverschiebung bei Anlegen einer mechanischen Spannung (a) und eines Magnetfeldes (b) (mod. nach [15])

Die Voraussetzungen für das Auftreten des magnetischen Formgedächtniseffektes sind eine hohe magnetische Anisotropie, eine Richtungsänderung der Magnetisierung an der Zwillingsgrenze und eine geringe Spannung zum Verschieben der Zwillingsgrenzen

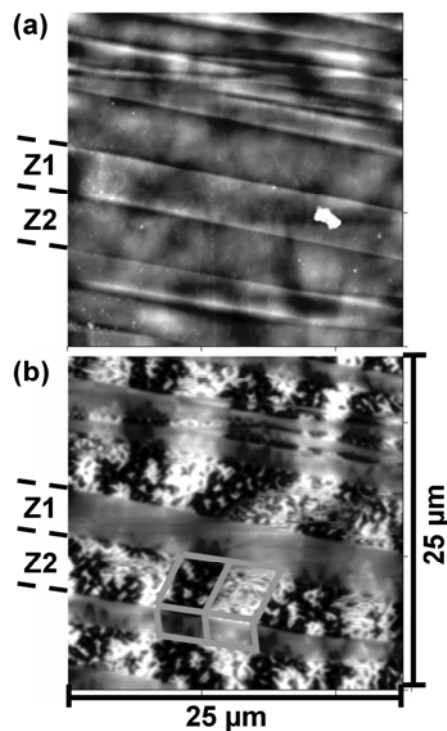
[14]. In diesem Fall bewirkt das Magnetfeld ( $H$ ) eine unterschiedliche Zeemanenergie ( $\Delta M_s H$ ) in den beiden Zwillingsvarianten, und es wird durch die Energiedifferenz ein Druck auf die Zwillingsgrenze ausgeübt. Zur Reduzierung der Energiedifferenz wächst die zum Magnetfeld günstig orientierte Zwillingsvariante auf Kosten der anderen, da wegen der hohen magnetischen Anisotropie ( $K_u$ ) die Energiedifferenz nicht ausreicht, um die Magnetisierung der ungünstig orientierten Zwillingsvariante in Richtung des Magnetfeldes zu rotieren [15]. So können hohe reversible magnetfeldinduzierte Dehnungen erreicht werden.

### 2.2.3.2 Magneto-mikrostrukturelle Kopplung

Für das Auftreten des magnetischen Formgedächtniseffektes werden u. a. eine hohe magnetische Anisotropie der Martensitphase und eine Richtungsänderung der Magnetisierung an der Zwillingsgrenze vorausgesetzt. Daher ist die Kenntnis der Beziehung zwischen den Bereichen einheitlicher Magnetisierung, den magnetischen Domänen, und der verzwilligten martensitischen Mikrostruktur eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis und die Optimierung des magnetischen Formgedächtniseffektes. Diese Beziehung wurde mit unterschiedlichen Techniken und für verschiedene Formgedächtnislegierungen untersucht [7-13]. Die Studien berichten von einer magneto-mikrostrukturelle Kopplung zwischen der magnetischen Domänen- und der Zwillingsstruktur, d. h. Legierungen, die den magnetischen Formgedächtniseffekt zeigen, weisen ein 1 : 1 - Verhältnis zwischen den magnetischen Domänen und den Zwillingsvarianten auf. Dieses 1 : 1 – Verhältnis wird in Abbildung 2.22 anhand von Aufnahmen, die mittels MFM für eine einkristalline Ni-Mn-Ga-Legierung aufgezeichnet worden sind, veranschaulicht [57].

Abbildung 2.22 (a) zeigt die Topografie und Abbildung 2.22 (b) die dazugehörigen magnetischen Domänenstrukturen. Der Vergleich zwischen den beiden Abbildungen spiegelt die direkte Beziehung zwischen den Zwillingsvarianten Z1 und Z2 und den magnetischen Domänenstrukturen wieder. Die magnetischen Domänenstrukturen alternieren von einer Zwillingsvariante zur nächsten. Die Magnetisierung der Zwillingsvariante Z1 liegt in der Bildebene, während die Magnetisierung der benachbarten Zwillingsvariante Z2 aus der Bildebene herausragt. Letzteres resultiert in den deutlich ausgeprägten hellen und dunklen Bereichen der Aufnahme. Die beiden verschiedenen Domänenstrukturen sind über  $90^\circ$  Domänenwände, welche mit den

Zwillingsgrenzen zusammenfallen, voneinander getrennt. Diese Art von Domänenstrukturen treten im Allgemeinen für alternierende Zwillingsstrukturen auf [57].



**Abbildung 2.22: (a) Topografie und (b) magnetische Domänenstrukturen einer Ni-Mn-Ga-Legierung aufgenommen mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie (modifiziert nach [58])**

Weiterhin sind die Zwillingsvarianten in magnetische Domänenstrukturen mit alternierenden Magnetisierungsrichtungen unterteilt (siehe graue Kästchen in Abbildung 2.22 (b)). Diese internen Magnetstrukturen resultieren aus der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Anisotropiebeiträgen.



### 3 Experimentelle Methoden

Zur Charakterisierung der magneto-mikrostrukturellen Kopplung in Einkristallen der ferromagnetischen Legierungen Co-Ni-Ga und Ni-Fe-Ga wurden *in-situ* Versuche bei ausgewählten Dehnungszuständen durchgeführt. Die Mikrostruktur wurde mittels OM/EBSD, die dazugehörige magnetische Domänenstruktur mittels MFM analysiert. Das Probenmaterial und die Durchführung der *in-situ* Versuche in eigens entwickelten Lastrahmen werden in den Kapiteln 3.1 und 3.2 erläutert. In diesen *in-situ* Versuchen wurden verschiedene Probenzustände untersucht, welche in Kapitel 3.3 beschrieben werden. Zusätzlich verwendete Analyseverfahren werden in Kapitel 3.4 vorgestellt.

#### 3.1 Probenmaterial und -präparation

Die in dieser Arbeit untersuchten ferromagnetischen FGL sind Co-Ni-Ga- und Ni-Fe-Ga-Einkristalle mit einem nominellen Legierungsgehalt von Co-21Ni-30Ga (at.%) bzw. Ni-19Fe-27Ga (at.%). Die Legierungen sind am Siberian Physical-Technical Institute in Tomsk, Russland mittels Vakuum-Induktions-Schmelzen hergestellt und die Einkristalle sind nach dem Bridgman-Verfahren in einer Helium-Atmosphäre gezogen worden. Danach wurden aus den Einkristallen mittels Funkenerosion 4 mm x 4 mm x 8 mm große Druckproben mit [001] oder [123] Orientierung geschnitten.

Informationen über qualitative und quantitative Probenzusammensetzungen wurden mittels Röntgenbereichsmikroanalyse gewonnen. Die Co-Ni-Ga-Druckproben sind mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDS), welches am Rasterelektronenmikroskop (REM) angebracht ist, untersucht worden. Die Beschleunigungsspannung betrug bei diesen Analysen 20 kV. Die Probenzusammensetzung der Ni-Fe-Ga-Proben wurde dagegen mit einem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer (WDS) ermittelt, da in diesem Fall zur Überprüfung der Legierungszusammensetzung eine höhere Nachweisempfindlichkeit und eine höhere spektrale Auflösung des Röntgenspektrums im Vergleich zu EDS benötigt wurde. Hierbei wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und mit Elektronenstrahlströmen von 20 nA oder 100 nA gearbeitet.

Die Umwandlungstemperaturen sind kalorimetrisch mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry (DSC)) bestimmt worden. Nach

einer Probenentnahme von ca. 20 g wurden diese Probenstücke folgendem Temperaturprogramm mit einer Kühl- bzw. Heizrate von 10 °C / min unterzogen:

- 1) Kühlen von Anfangstemperatur (ca. 15 °C) auf -60 °C,
- 2) Heizen von -60 °C auf 100 °C (Co-Ni-Ga) bzw. 196 °C (Ni-Fe-Ga) (3 Minuten Halten bei Höchsttemperatur)
- 3) Kühlen von 100 °C bzw. 196 °C auf -60 °C
- 4) Heizen von -60 °C auf 100 °C bzw. 196 °C (3 Minuten Halten bei Höchsttemperatur)
- 5) Kühlen von 100 °C bzw. 196 °C auf Anfangstemperatur.

Die  $A_f$ -Temperatur der Einkristalle beider Legierungssysteme lag nach dem Herstellungsprozess unterhalb der Raumtemperatur, so dass die Druckproben vollständig im austenitischen Zustand vorlagen und pseudoelastisches Verhalten bei Raumtemperatur zeigten.

Für EBSD- und MFM-Messungen müssen die Proben mit geeigneten Präparationstechniken vorbereitet werden.

Bei EBSD-Messungen tragen nur Rückstreuelektronen, die nahe im Bereich des einfallenden Elektronenstrahls generiert wurden, zur Bildung des Beugungsbildes (engl. Electron Backscatter Pattern (EBSP)) bei [59]. Diese Tatsache und die hohe Probenneigung um 70° führen zu einem 10-50 nm tiefen Beugungsvolumen in der Probe. In diesem Bereich sollte die Probe frei von Dehnungsgradienten und frei von Verunreinigungen und Oxidschichten sein. Werden diese Voraussetzungen nicht erfüllt, so ist entweder das EBSP sehr schwach ausgeprägt oder erst gar nicht sichtbar.

Verformungsfreie Oberflächen sind auch für die Abbildung von magnetischen Domänen eine Grundvoraussetzung [60]. Dehnungsgradienten verfälschen die wahren Domänenstrukturen erheblich und induzieren z.B. labyrinthartig angeordnete Domänen. Daher ist eine entsprechende Probenpräparation auch für MFM-Messungen notwendig.

Um Oxidschichten zu entfernen wurde zunächst eine Seitenfläche der Druckproben (bis 4000er Körnung) geschliffen. Anschließend wurden die Druckproben 120 s mit 5 %-iger Perchlorsäure (Lösungsmittel Ethanol) bei einer Spannung von 30 V und einer Flussrate von 10 elektropoliert, so dass präparationsbedingte Verformungsschichten sowie Oberflächenunregelmäßigkeiten beseitigt wurden. Die Temperatur betrug

während des Elektropolierprozesses bei den Co-Ni-Ga-Druckproben  $-25^{\circ}\text{C}$ , bei den Ni-Fe-Ga-Druckproben  $-12^{\circ}\text{C}$ .

Es wurde festgestellt, dass diese Präparationsmethode, insb. das Elektropolieren bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur, die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der untersuchten Ni-Fe-Ga-Legierung beeinflussen kann. Daher wurden die Ni-Fe-Ga-Druckproben nach dem Präparieren zusätzlich 15 Minuten lang auf  $100^{\circ}\text{C}$  erwärmt, um die präparationsbedingten Effekte zu minimieren. Weiterhin bildeten sich teilweise nach dem Elektropolieren kleine pockenförmige Erhebungen auf der Oberfläche von Ni-Fe-Ga-Druckproben. Diese ließen sich nicht durch Verändern der Elektropolierparameter entfernen, hatten aber keinen Einfluss auf die Qualität der ESPS, und EBSD-Messungen konnten somit einwandfrei durchgeführt werden. Jedoch war bei einigen Proben ein Abrastern der Probenoberfläche mit der Messspitze während der MFM-Messungen nicht möglich, da die Oberflächenerhebungen teilweise die maximal ausregelbare Abstandsgröße überschritten. Deshalb wurden diese Ni-Fe-Ga-Druckproben vor MFM-Messungen kurz poliert, um die Oberflächenerhebungen zu entfernen. Dabei wurde eine Diamantsuspension mit  $1\ \mu\text{m}$  großen Partikeln verwendet, um möglichst wenig Verformungen in die Probenoberfläche einzubringen, die die Struktur der magnetischen Domänen verfälschen könnten.

Im Gegensatz hierzu sind bei der Co-Ni-Ga-Legierung keine präparationsbedingten Effekte, die die Eigenschaften beeinflussten, beobachtet worden. Auch bildeten sich beim Elektropolieren keine Erhebungen auf der Oberfläche. Demzufolge waren nach dem Elektropolieren keine weiteren Präparationsschritte erforderlich.

Die untersuchten Proben, ihr Ausgangszustand und die angewandten Präparationstechniken sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Die einzelnen Präparationsschritte müssen nach den in Kapitel 3.3 beschriebenen Behandlungsverfahren wie Wärmebehandlungen für die Durchführung von EBSD- und MFM-Messungen wiederholt werden.

**Tabelle 3.1: Zusammenstellung der untersuchten Proben, ihrer Eigenschaften im Ausgangszustand und der Präparationsschritte für EBSD- und MFM-Messungen**

FGL	Co-Ni-Ga	Ni-Fe-Ga
<b>Zusammensetzung</b>	Co-21Ni-30Ga (at.%)	Ni-19Fe-27Ga (at.%)
<b>Probengeometrie</b>	4 mm x 4 mm x 8 mm	4 mm x 4 mm x 8 mm
<b>Orientierung</b>	[001](210)	[100](001) und [123](9 11 4)
<b><math>A_r</math>-Temperatur</b>	$14^{\circ}\text{C}$	$9^{\circ}\text{C}$

FGL	Co-Ni-Ga	Ni-Fe-Ga
<b>Präparationsschritte</b>	1) Schleifen 2) Elektropolieren	1) Schleifen 2) Elektropolieren 3) Wärmebehandlung (100 °C / 15 Minuten) [4) ggf. Polieren für MFM]

## 3.2 Versuchsaufbau und –durchführung der *in-situ* Untersuchungen

### 3.2.1 Prinzipieller Versuchsablauf

Vor den *in-situ* Untersuchungen wurde zunächst das pseudoelastische Verhalten der Proben bei Raumtemperatur ermittelt. Diese mechanischen Experimente wurden an einer servohydraulischen Prüfmaschine durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 a) dargestellt.

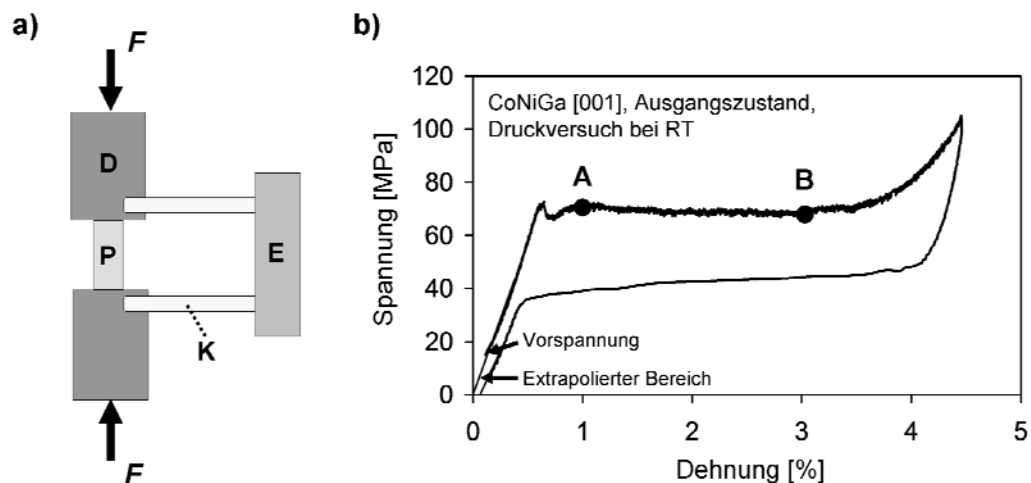


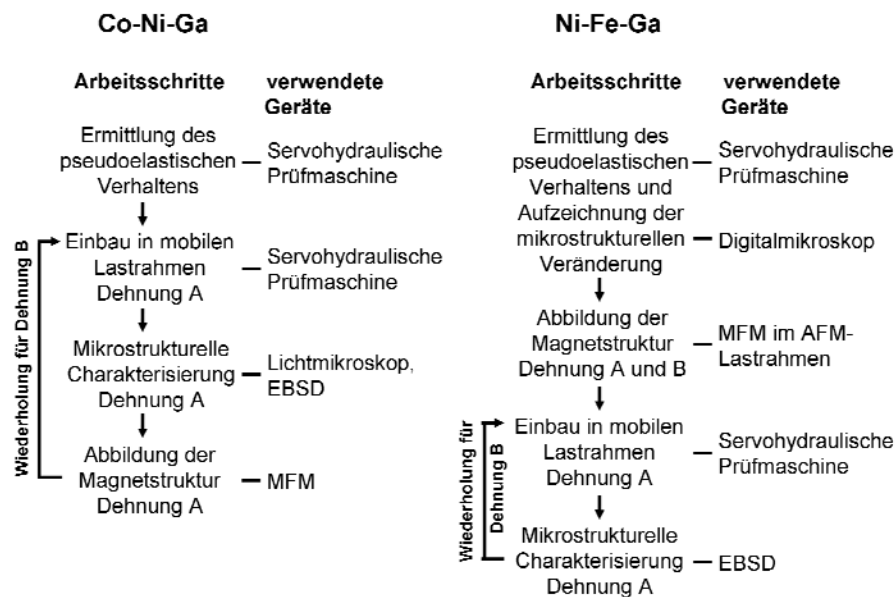
Abbildung 3.1: a) schematischer Versuchsaufbau der Druckversuche zur Ermittlung des pseudoelastischen Verhaltens bei Raumtemperatur ( $F$  = Kraft,  $D$  = Druckstempel,  $P$  = Probe,  $E$  = Extensometer,  $K$  = Keramikschnitten) und b) aus den Druckversuchen ermittelte Spannungs-Dehnungs-Kurve, A und B kennzeichnen die gewählten Dehnungen für die anschließenden *in-situ* Versuche

Die Dehnungen wurden mit einem Hochtemperaturextensometer, welches eine Messlänge von 12 mm hat, gemessen. Die Keramikschnitten des Extensometers wurden dabei an die Druckstempel angepresst. Diese Anordnung hat den Effekt, dass erst bei einer geringen Vorspannung die eigentlichen Dehnungen der Druckprobe

gemessen werden. Zur Kompensation dieses Effektes wird bei den in dieser Arbeit gezeigten Spannungs-Dehnungs-Kurven der elastische Anfangsbereich bis Null extrapoliert. Die Versuche sind dehnungskontrolliert mit einer Dehnrates von  $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  durchgeführt worden. Anhand der aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Kurven wurden die Dehnungen, bei denen die anschließenden *in-situ* Untersuchungen durchgeführt wurden, festgelegt.

Abbildung 3.2 b) zeigt exemplarisch eine Spannungs-Dehnungs-Kurve mit gekennzeichnete Vorspannung und extrapoliertem Bereich für eine Druckprobe und die ausgewählten Dehnungszustände A und B für die *in-situ* Untersuchungen.

Nach Ermittlung des pseudoelastischen Verhaltens wurde die Mikrostruktur mittels OM/EBSD sowie die Magnetstruktur mittels MFM bei den gewählten Dehnungen A und B bestimmt. Der Ablauf dieser *in-situ* Untersuchungen, der in Abbildung 3.2 aufgeführt ist, unterscheidet sich für die beiden untersuchten Legierungssysteme.



**Abbildung 3.2: Ablauf der *in-situ* Versuchsreihen für die Legierungssysteme Co-Ni-Ga und Ni-Fe-Ga, die einzelnen Arbeitsschritte sind entlang der Pfeile, die verwendeten Geräte sind rechts davon aufgeführt**

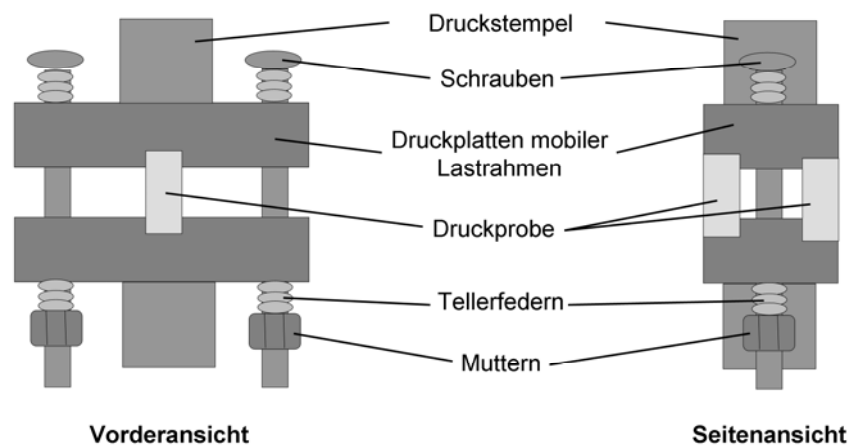
Für die *in-situ* Untersuchungen an den Co-Ni-Ga-Druckproben wurde ein mobiler Lastrahmen verwendet, der sowohl in das REM für die Durchführung von *in-situ* EBSD-Messungen als auch in das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscopy (AFM)) für die Durchführung von *in-situ* MFM-Messungen eingebaut

werden kann. Nach Aufbringen von Dehnung A in der servohydraulischen Prüfmaschine wurde zunächst die Mikrostruktur mittels OM/EBSD und anschließend die Magnetstruktur mittels MFM charakterisiert. Diese Versuchsschritte wurden danach für Dehnung B wiederholt. Eine ausführliche Beschreibung des Versuchsaufbaus und der – durchführung wird im nachfolgenden Kapitel 3.2.2 gegeben.

Parallel zu der Co-Ni-Ga-Versuchsreihe wurde ein Lastrahmen für das AFM entwickelt, der es ermöglicht, die ausgewählten Dehnungen direkt eingestellt und während der MFM-Messungen konstant zu halten. Dieser AFM-Lastrahmen, dessen Aufbau und Funktionsweise in Kapitel 3.2.3 detailliert beschrieben wird, wurde für die *in-situ* MFM-Untersuchungen an den Ni-Fe-Ga-Proben verwendet. Die mikrostrukturellen Veränderungen in Abhängigkeit von Spannung und Dehnung wurden vorher während der Druckversuche mit einer Digitalkamera, die vor die servohydraulische Prüfmaschine positioniert wurde, aufgezeichnet. Für die an die *in-situ* MFM-Messungen anschließenden *in-situ* EBSD-Untersuchungen wurde wie bei der Co-Ni-Ga-Versuchsreihe der mobile Lastrahmen eingesetzt.

### 3.2.2 Mobiler Lastrahmen

Für die mikrostrukturelle und magnetische Charakterisierung von ferromagnetischen Formgedächtnisdruckproben wurde ein mobiler Lastrahmen konstruiert, der sowohl in das REM als auch in das AFM eingebaut werden kann, so dass *in-situ* EBSD- und *in-situ* MFM-Messungen bei konstanter Dehnung möglich sind (Abbildung 3.3).



**Abbildung 3.3:** schematischer Versuchsaufbau zur Einspannung der Probe im mobilen Lastrahmen und zum Aufbringen der Dehnung in der servohydraulischen Prüfmaschine

Der mobile Lastrahmen besteht aus zwei gegenüberliegenden Druckplatten, die über zwei Schrauben miteinander verbunden sind. Bei der Konstruktion des Lastrahmens war zu beachten, dass die Oberfläche der Druckproben mit der Oberfläche der Druckplatten des Lastrahmens abschließen musste, um Abschattungen auf dem EBSD-Detektor zu vermeiden und um ein problemloses Aufsetzen der MFM-Messspitze zu gewährleisten. Die Druckplatten allerdings konnten wegen den vorgegebenen Dimensionen der Druckstempel nicht beliebig schmal gestaltet werden. Daher wurde der mobile Lastrahmen so konstruiert, dass auf der Rückseite des Lastrahmens eine weitere Druckprobe aus dem gleichen Material und mit der gleichen Orientierung sitzt. Zur Einstellung der gewünschten Dehnung wird der mobile Lastrahmen in die servohydraulische Prüfmaschine eingebaut. Über die manuelle Kraftregelung der servohydraulischen Prüfmaschine wird die Kraft solange erhöht, bis der Weg zur Aufbringung der gewählten Dehnung verfahren worden ist. Die Prüfmaschine wird danach gestoppt und die Muttern an den Schrauben werden so angezogen, dass die gesamte Kraft der Prüfmaschine auf die Druckplatten des mobilen Lastrahmens übergeht. Der Lastrahmen kann nun aus der Prüfmaschine entnommen werden. Die Tellerfedern erleichtern den Kraftübergang von der Prüfmaschine auf den mobilen Lastrahmen und halten die Kraft auch nach Ausbau des mobilen Lastrahmens nahezu konstant.

Der anschließende Einbau des Lastrahmens in das REM und das AFM wird in Abbildung 3.4 gezeigt.

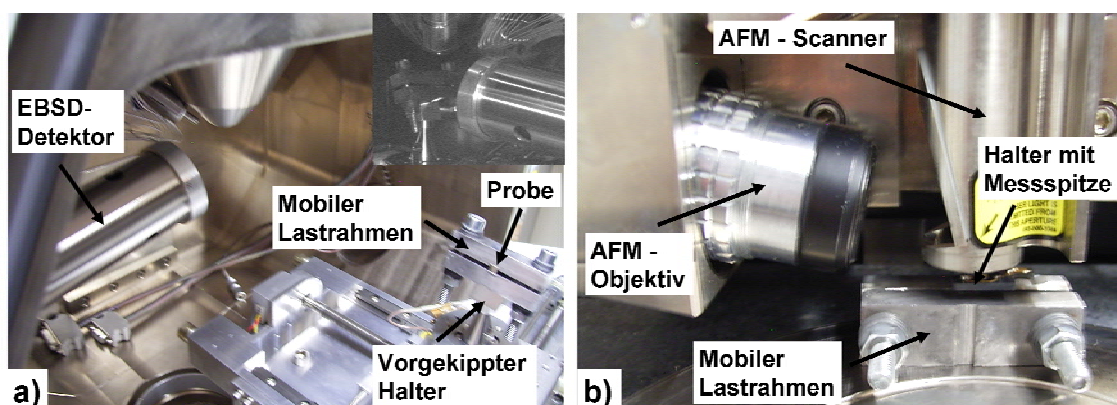


Abbildung 3.4: Einbau des mobilen Lastrahmens a) in das REM zur Durchführung von *in-situ* EBSD-Messungen (oberer rechter Bildausschnitt zeigt eine CCD-Aufnahme bei geschlossener Vakuumkammer) und b) in das AFM zur Durchführung von *in-situ* MFM-Messungen

Für die Durchführung von EBSD-Messungen wurde der mobile Lastrahmen auf einen vorgekippten Halter montiert, um die Probenneigung um  $70^\circ$  zu erreichen (Abbildung 3.4 a)). Die EBSD-Messungen sind bei einem Arbeitsabstand von 19 mm und bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen worden. Zur Indizierung der verschiedenen Austenit- und Martensitphasen der jeweiligen Legierungssysteme wurden folgende Kristallstrukturen und Gitterparameter vorgegeben: Die Austenitphase des Legierungssystems Co-Ni-Ga hat nach Oikawa *et al.* B2-Struktur mit  $a = 2,86 \text{ \AA}$  und die Martensitkristallstruktur ist  $L1_0$  mit Gitterparametern von  $a = b = 3,91 \text{ \AA}$  und  $c = 3,15 \text{ \AA}$  [18]. Für das Legierungssystem Ni-Fe-Ga wurden die Kristallstrukturen und Gitterparameter beider Phasen, die von Sutou *et al.* bestimmt worden sind, verwendet [61]. Die Austenitphase hat  $L2_1$ -Struktur mit  $a = 5,76 \text{ \AA}$  und die Martensitkristallstruktur ist ebenfalls  $L1_0$  mit Gitterparametern von  $a = b = 3,81 \text{ \AA}$  und  $c = 3,27 \text{ \AA}$ . Zur besseren Veranschaulichung werden die Kristallstrukturen beider Phasen und Legierungssysteme in Abbildung 3.5 und 3.6 (a) angeführt.

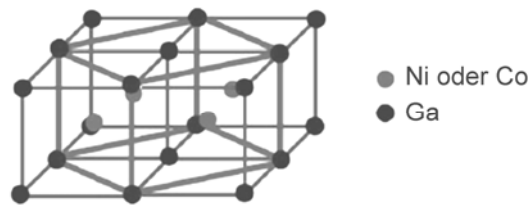


Abbildung 3.5: Einheitszellen der Austenitphase (schwarze Linien) und der Martensitphase (graue Linien) in Co-Ni-Ga-Legierungen (mod. nach [62])

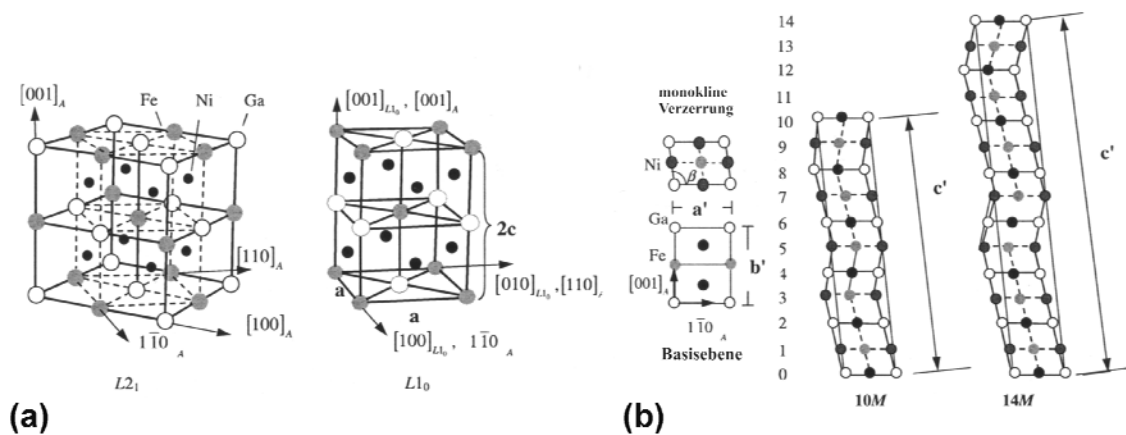


Abbildung 3.6: Kristallstrukturen in Ni-Fe-Ga-Legierungen: (a)  $L2_1$ -Austenitstruktur (links) und  $L1_0$ -Martensitstruktur (Doppelzelle) (rechts) und (b) modulierte Martensitstrukturen 10M und 14M durch monokline Verzerrungen von Gitterebenen (mod. nach [28])



Die in der Ni-Fe-Ga-Legierung vorkommenden modulierten Martensitstrukturen 10M und 14M (Abbildung 3.6 (b)) konnten nicht mit der EBSD-Software simuliert werden.

Beim Einbau des Lastrahmens in das AFM musste die ansaugbare Platte der Vakuumeinheit demontiert werden, da die Höhe des Lastrahmens die maximale Probenhöhe überstieg (Abbildung 3.4 b)). Der mobile Lastrahmen wurde mit doppelseitigem Klebeband auf der Vakuumeinheit fixiert um Störeinflüsse (z. B. Schwingungen) auf die MFM-Messungen zu vermeiden. Für die MFM-Messungen wurden mit Kobalt beschichtete Silizium-Standardmessspitzen als Streufeldsensor mit einer Spitzenmagnetisierung senkrecht zur Probenoberfläche verwendet. Zunächst wurde die Topografie im TappingMode<sup>TM</sup> und danach die Magnetstruktur im LiftMode<sup>TM</sup> bei einer konstanten Höhe von 100 nm aufgenommen. Die Scangeschwindigkeit betrug bei allen MFM-Messungen 0,4 Hz.

### 3.2.3 AFM-Lastrahmen

Der Lastrahmen wurde für ein kommerziell erhältliches AFM entwickelt. Bezüglich der vorliegenden Anwendung hat dieses AFM den Vorteil, dass die Messspitze unter dem AFM-Scanner sitzt und diese während der Messung bewegt wird, während die Probe auf einer stationären Plattform fixiert ist. Im Vergleich zu einem kompakteren AFM, bei dem die Probe auf dem Piezo-Scanner fixiert ist, ermöglicht die vorher genannte Anordnung einen viel größeren Probenraum und eine höhere Flexibilität weiteres experimentelles Zubehör anzubringen.

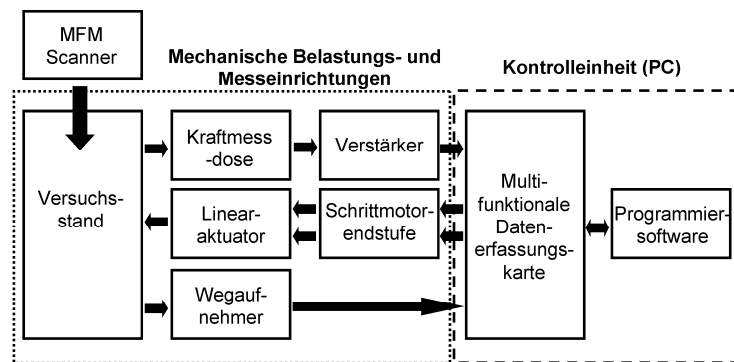
Die wesentliche Konstruktionsvorgabe bestand darin einen Lastrahmen zu bauen, der es erlaubt, Spannungs-Dehnungs-Kurven von ferromagnetischen FGL aufzunehmen und die Deformation bei bestimmten Dehnungen zu stoppen und konstant zu halten um die Topografie der resultierenden Mikrostrukturveränderungen und die dazugehörigen Magnetstrukturen mittels MFM zu messen.

Bei der Konstruktion mussten einige Designkriterien, welche durch den Aufbau des AFM vorgegeben wurden, beachtet werden. Die Höhe des Lastrahmens wird begrenzt durch den Abstand zwischen der maximal zurückfahrbaren Position des AFM-Scanners und der Vakuumeinheit, auf die der Lastrahmen fixiert wird. Daher war ein sehr flacher Aufbau erforderlich. Weiterhin musste die Probenoberfläche mit der Oberfläche der

Druckplatten des Lastrahmens abschließen, um ein problemloses Aufsetzen der MFM-Messspitze zu gewährleisten. Der Lastrahmen wurde aus unmagnetischem austenitischem Stahl gefertigt, so dass keine Wechselwirkungen während der Messungen von magnetischen Kräften auftreten können.

In Abbildung 3.7 sind die gesamten Komponenten des Lastrahmens in einem Blockdiagramm veranschaulicht, während in Abbildungen 3.8 und 3.9 der Aufbau des Lastrahmens und die AFM-Scannerposition dargestellt werden.

Das System besteht im Wesentlichen aus zwei Einheiten (Abbildung 3.7): Die mechanischen Belastungs- und Messeinrichtungen, welche auf eine Grundplatte (1) montiert sind (Abbildung 3.8), und die Computersteuerung bilden jeweils eine Einheit.



**Abbildung 3.7: Block-Diagramm der mechanischen Belastungs- und Messeinrichtungen sowie der Kontrolleinheit des AFM-Lastrahmens (mod. nach [58])**

Eine Komponente der erstgenannten Einheit ist der Versuchsstand, in dem die Probe (2) mit Abmessungen von 4 mm x 4 mm x 8 mm zwischen einer fixierten (3a) und einer beweglichen Druckplatte (3b) eingespannt wird. Die Kraft wird über einen Linear-aktuator (4) aufgebracht. Die Spindel (5) des Linearaktuators ist über zwei Führungsvorrichtungen (6 and 7) an den Druckstempel (8) gekoppelt. In diesem Kraftfluss ist die Kraftmessdose (9) integriert. Ein induktiver Wegaufnehmer (10) ist parallel zum Kraftfluss angebracht und über die Spindel (11) mit der beweglichen Druckplatte (3b) verbunden. Die Druckplatten sind längs durchbohrt (12). Damit besteht die Möglichkeit, zusätzlich Schläuche zum Durchfluss von kaltem oder warmem Stickstoff durch die Druckplatten zu installieren, so dass die Probe gekühlt oder geheizt werden kann. Um einen geraden Kraftfluss zu erhalten und um die Probenoberfläche mit der Oberfläche der Druckplatten auf gleiche Höhe zu bringen, sind die Druckplatten auf einem Block (13) gelagert. Dieser Block und die Druckplatten können ohne großen Aufwand

demontiert werden. Daher können verschiedene Versuchsanordnungen für Proben mit unterschiedlichen Abmessungen oder für verschiedene Belastungen installiert werden. So ermöglicht dieser variable Aufbau für spätere Studien zum Beispiel ein Hinzufügen von Komponenten für die Applikation eines Magnetfeldes unterhalb der Probe.

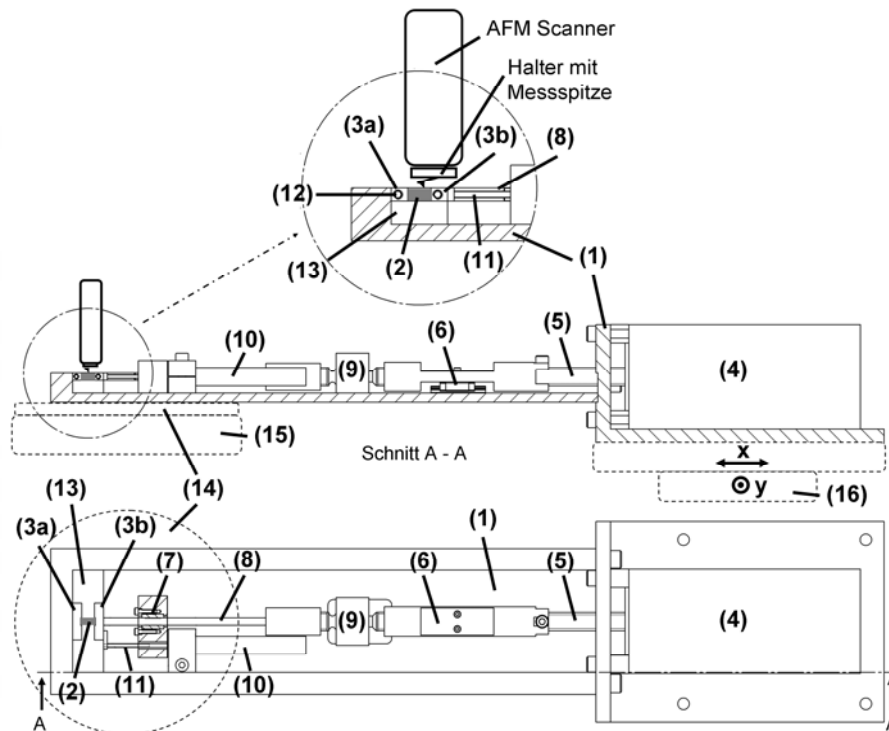


Abbildung 3.8: schematische Zeichnung des AFM-Lastrahmens (oben: Seitenansicht, unten: Draufsicht, Details werden im Text beschrieben) (mod. nach [58])

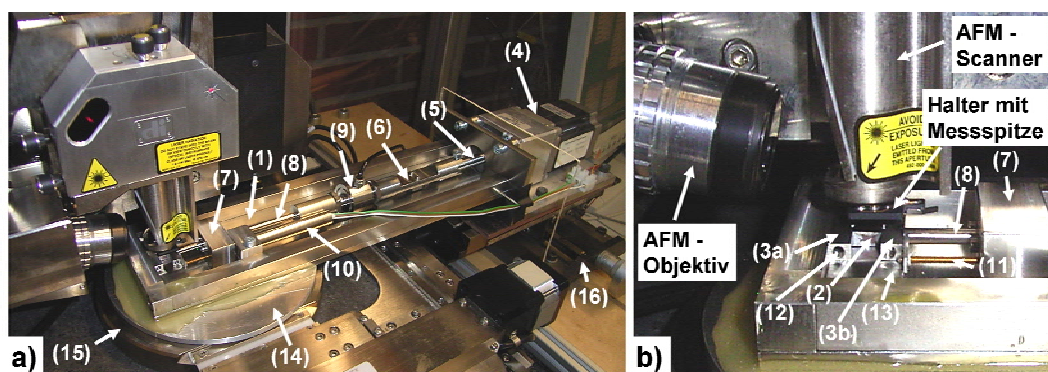


Abbildung 3.9: Rasterkraftmikroskop mit eingebautem Lastrahmen (Details werden im Text beschrieben)

Der Lastrahmen ist auf einer Aluminiumplatte (14) befestigt. In die Unterseite dieser Aluminiumplatte ist ein O-Ring eingelassen, so dass die darunterliegende Vakuumeinheit (15) die Aluminiumplatte zusammen mit dem Lastrahmen fest ansaugt. Dadurch

wird die gute Schwingungsdämpfung des Systems während der MFM-Messungen beibehalten. Um verschiedene Bereiche der Probe anfahren zu können, wird das Vakuumsystem abgeschaltet. Der Lastrahmen kann nun über einen Kreuztisch (16) zusammen mit der Aluminiumplatte über die Vakuumeinheit in x- und y-Richtung bewegt werden. Dieser Kreuztisch trägt den Linearaktuator und ist an den Mikroskopisch montiert. Gummipplatten unter dem Kreuztisch gewährleisten eine zusätzliche Schwingungsdämpfung.

Die Kontrolleinheit des Lastrahmens besteht aus einer multi-funktionalen Datenerfassungskarte, welche über die Programmiersoftware angesteuert wird. Der Schrittmotor des Linearaktuators wird über zwei analoge Ausgänge betrieben, die die Richtung und die Taktung des Motors vorgeben. Die Ausgänge der Kraftmessdose und des Wegsensors werden über analoge Eingänge erfasst. Das geschriebene Programm ermöglicht es, Spannungs-Dehnungs-Kurven bei Verfahren der Linearaktuatorspindel aufzunehmen. Die Schrittauflösung des Motors beträgt bei der Kurvenaufnahme  $1 \times 10^{-3}$  mm / Schritt. Die Kurvenaufnahme kann bei bestimmten Dehnungen durch Aus- und Wiederanschalten des Schrittmotors unterbrochen werden, so dass MFM-Messungen bei konstanten Dehnungen durchgeführt werden können. Im Vergleich zu den MFM-Messungen an den Co-Ni-Ga-Legierungen im mobilen Lastrahmen unterschieden sich diese Messungen nur in der Wahl der Scangeschwindigkeit. Die Scangeschwindigkeit wurde wegen des Setzungsverhaltens des O-Ringes unterhalb der Aluminiumplatte von 0,4 Hz auf 0,6 Hz erhöht, so dass die während der Messungen zunehmende Absenkung der Probenoberfläche über den Piezoscanner ausgeglichen werden konnte

## **3.3 Untersuchte Probenzustände und Behandlungsverfahren**

### **3.3.1 Überblick über die untersuchten Probenzustände**

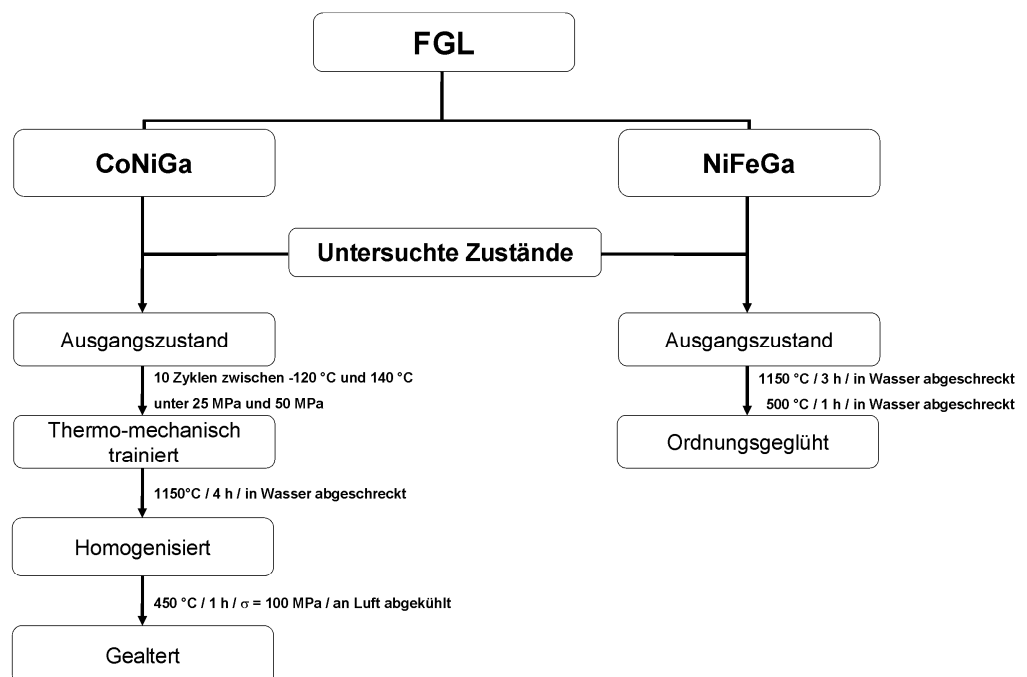
Zunächst wurden die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften beider Legierungssysteme im Ausgangszustand untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die weiteren Behandlungsverfahren festgelegt.

Die Co-Ni-Ga-Druckproben wurden nach der *in-situ* Versuchsreihe im Ausgangszustand thermo-mechanisch trainiert. Dieses Behandlungsverfahren wird im nächsten Kapitel 3.3.2 näher beschrieben. Anschließend wurden die CoNiGa-Druckproben homogenisiert

und zuletzt unter Spannung gealtert. Eine ausführlichere Erläuterung dieser Behandlungsverfahren wird in Kapitel 3.3.3 bzw. 3.3.4 gegeben.

An die *in-situ* Versuchsreihe im Ausgangszustand schließt sich bei den Ni-Fe-Ga-Druckproben nur ein weiteres Behandlungsverfahren, das Ordnungsglühen an. Diese Wärmebehandlung wird ebenfalls in Kapitel 3.3.3 genauer erläutert.

Das Organigramm in Abbildung 3.10 gibt einen Überblick über die untersuchten Probenzustände beider Legierungssysteme und die dafür verwendeten Behandlungsverfahren.



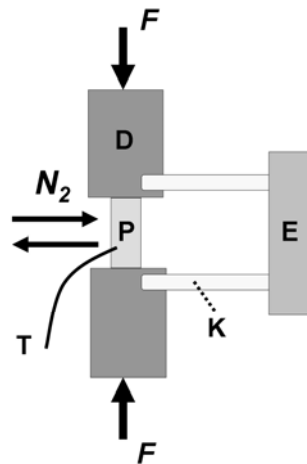
**Abbildung 3.10: Übersicht über die untersuchten Probenzustände beider Legierungssysteme und die für das Einstellen der Probenzustände eingesetzten Behandlungsschritte (rechts neben den Pfeilen)**

### 3.3.2 Thermo-mechanisches Trainieren

Das thermo-mechanische Trainieren der Co-Ni-Ga-Druckproben wurde wie die mechanischen Versuche zur Ermittlung des pseudoelastischen Verhaltens in der servohydraulischen Prüfmaschine durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.11 dargestellt.

Zunächst wurden 10 Temperaturzyklen zwischen -120 °C und 140 °C bei einer konstanten Spannung von 25 MPa durchgeführt. Nach diesen Temperaturzyklen wurde

die Spannung auf 50 MPa erhöht und weitere 10 Temperaturzyklen bei denselben Temperaturen durchgeführt. Die Proben wurden während der Temperaturzyklen in einem Gasstrom aus kaltem oder warmem Stickstoff mit einer Rate von 15 °C / min abgekühlt bzw. aufgeheizt. Die Temperatur wurde über ein Thermoelement, welches direkt an der Probe befestigt war, gemessen.



**Abbildung 3.11: schematischer Versuchsaufbau beim thermo-mechanischen Trainieren**  
( $F$  = Kraft,  $D$  = Druckstempel,  $P$  = Probe,  $E$  = Extensometer,  $K$  = Keramikschnitten,  $T$  = Thermoelement,  $N_2$  = Stickstoff)

#### 3.3.3 Wärmebehandlungen

Für die jeweiligen Wärmebehandlungen wurden die Proben in evakuierte Quarzglasröhrchen eingeschweißt. Dadurch wurde ein Reagieren mit Atmosphäre, speziell ein Aufwachsen von Oxidfilmen während der Ofenphase, vermieden.

Nach Erreichen der Glüh Temperatur wurden die Quarzröhrchen in den Ofen gelegt und nach Ablauf der Glühdauer aus dem Ofen entnommen und direkt zum Abschrecken der Probe in einem Wasserbehälter zerschlagen.

Die Co-Ni-Ga-Druckproben wurden bei einer Temperatur von 1150 °C für 4 Stunden homogenisiert. Die Homogenisierung der Ni-Fe-Ga-Druckproben wurde bei gleicher Temperatur, jedoch nur für 3 Stunden, durchgeführt. An diese Wärmebehandlung schloss sich bei den Ni-Fe-Ga-Druckproben eine weitere, das Ordnungsglühn, an. Die Proben wurden dabei bei einer Temperatur von 500 °C für eine Stunde geglüht, um eine strukturelle Ordnung einzustellen.

### 3.3.4 Altern unter Spannung

Die homogenisierten Co-Ni-Ga-Druckproben sind nach den *in-situ* Untersuchungen unter Spannung gealtert worden.

Dieses Behandlungsverfahren wurde wie die vorher beschriebenen mechanischen Versuche in der servohydraulischen Prüfmaschine durchgeführt. Der Versuchsaufbau, der in den Abbildungen 3.12 und 3.13 dargestellt ist, unterscheidet sich aber sehr von diesen.

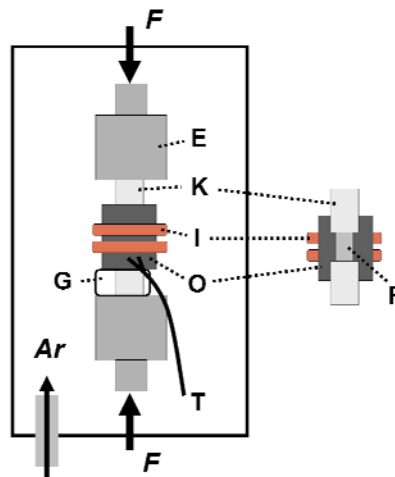


Abbildung 3.12: schematischer Versuchsaufbau beim Altern unter Spannung

( $F$  = Kraft,  $E$  = Einspannung,  $K$  = Keramikstäbe,  $I$  = Induktionsspulen,  $O$  = Ofenrohr,  $P$  = Probe,  $G$  = Glasring,  $T$  = Thermoelement,  $Ar$  = Argon)

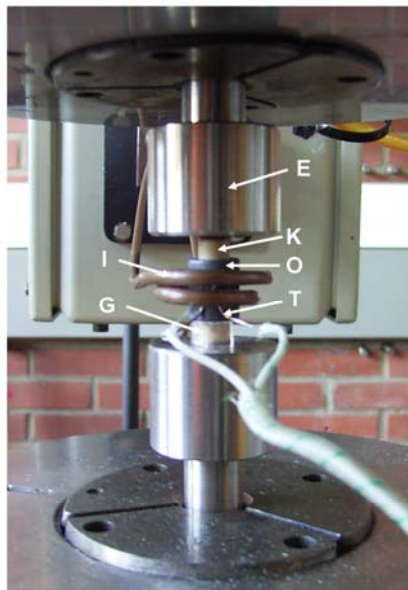


Abbildung 3.13: Versuchsaufbau beim Altern unter Spannung ( $E$  = Einspannung,  $K$  = Keramikstäbe,  $I$  = Induktionsspulen,  $O$  = Ofenrohr,  $G$  = Glasring,  $T$  = Thermoelement)

Für das Altern unter Spannung wurden spezielle Einspannungen aus austenitischem Edelstahl angefertigt. In diese Einspannungen wurden Druckstempel aus Oxidkeramik mit einem Hochtemperaturklebstoff befestigt, um eine Wärmeleitung von der Druckprobe in die Einspannung zu unterbinden. Die Wärmebehandlungstemperatur wurde über induktives Heizen erreicht. Den Ofenraum um die Druckprobe bildete ein Rohr, welches von den Induktionsspulen umgeben war. Das Rohr wurde aus ferritischem Stahl hergestellt, um eine gute Einkopplung mit dem Magnetfeld der Induktionsspulen zu erreichen. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement (Ni-Pt) gemessen, welches an der Außenwand des Ofenrohres befestigt war. Ein Glasring zwischen Ofenrohr und unterer Einspannung vermied eine Wärmeleitung zwischen den beiden Komponenten. Der gesamte Versuchsaufbau wurde vor der Wärmebehandlung mit Kunststoff gekapselt und der Innenraum wurde während des Alterns mit Argon durchflutet, um Oxidationsprozesse der Probe zu unterbinden.

Da die Ausscheidungsbedingungen bei Anlegen einer Spannung in [001]-Richtung homogen wären, würde ein Altern unter Spannung für die [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckproben nicht zur Auswahl bestimmter Ausscheidungsvarianten führen (Annahme: gleiche Ausscheidungsbedingungen wie in Co-Ni-Al-Legierungen [63]). Deswegen wurde die Druckspannung während des Alterns nicht in [001]-Richtung angelegt, sondern auf die (210)-Seitenflächen aufgebracht. Da der Versuchsaufbau jedoch für Druckproben mit 4 mm x 4 mm Druckfläche ausgelegt war, mussten die 8 mm langen Co-Ni-Ga-Druckproben für das Altern unter Spannung mittels Funkenerosion mittig durchtrennt werden, damit sie in den Ofenraum passten.

Die Co-Ni-Ga-Druckproben sind bei einer Temperatur von 450 °C und einer konstanten Spannung von 100 MPa für eine Stunde gealtert worden. In Abbildung 3.14 sind die Temperaturführung und das Aufbringen der Spannung während des Alterns dargestellt. Zu Beginn dieser Wärmebehandlung wurden die Co-Ni-Ga-Druckproben zunächst mit einer Rate von 3 °C / s auf 150 °C vorgeheizt, bevor die Spannung von 100 MPa mit einer Rate von 20 N / s aufgebracht wurde. Danach wurde die Temperatur mit einer Rate von 20 °C / s bis auf die Glühtemperatur von 450 °C erhöht und für eine Stunde bei konstanter Spannung gehalten. Nach Ablauf der Glühdauer wurde die Probe unter der Spannung im Ofen auf die Temperatur von 150 °C durch Ausschaltung der



Induktionsheizung abgekühlt. Nach der anschließenden Entlastung mit einer Rate von 50 N / s erfolgte die restliche Abkühlung auf Raumtemperatur an Luft.

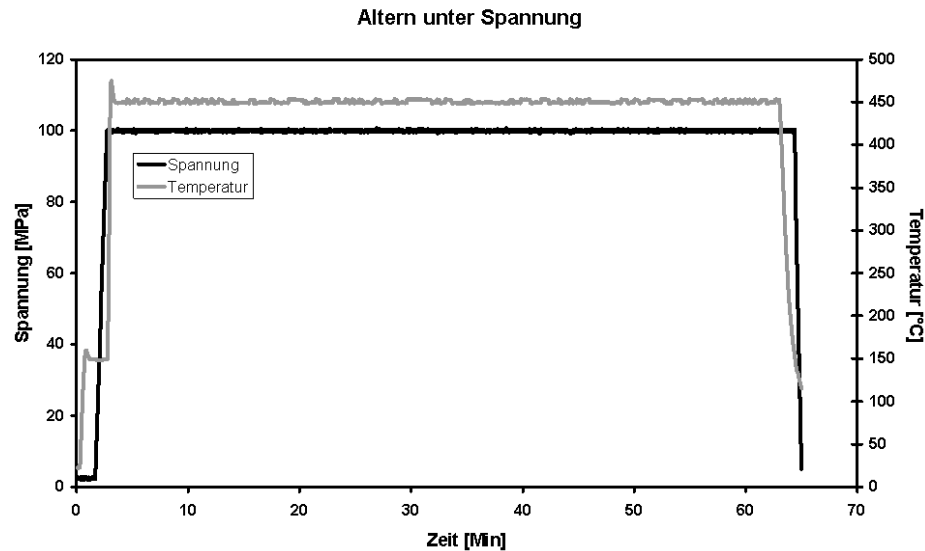


Abbildung 3.14: Verlauf von Temperatur und Spannung während des Alterns der Co-Ni-Ga-Druckproben

### 3.4 Zusätzliche experimentelle Untersuchungsmethoden

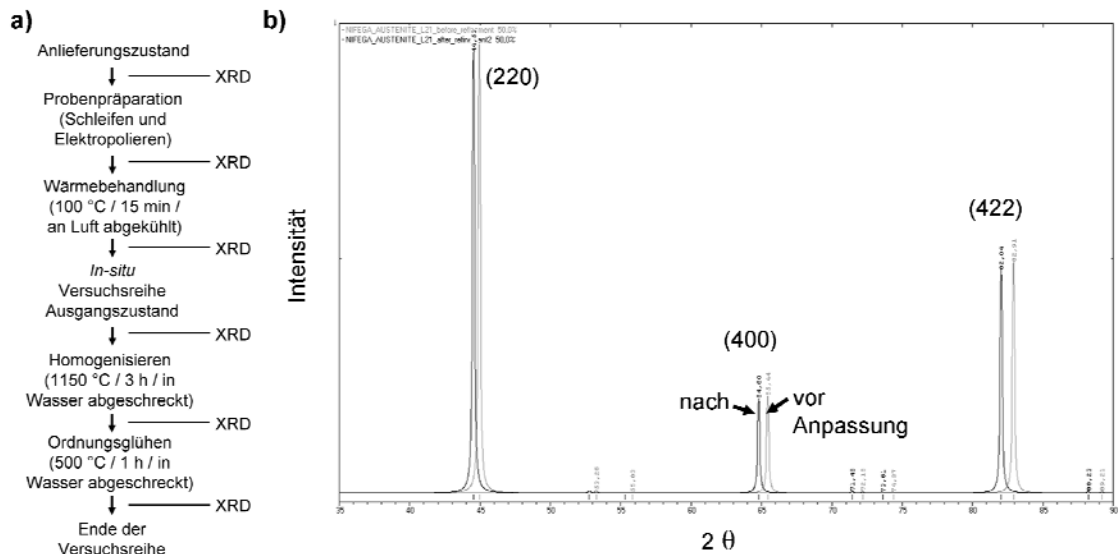
#### 3.4.1 Phasenuntersuchungen mittels Röntgenbeugung

Bei der Ni-Fe-Ga-Legierung sind zusätzlich zu den *in-situ* Untersuchungen Röntgenbeugungsuntersuchungen (engl. X-ray Diffraction (XRD)) an ausgewählten Stellen während der Versuchsreihe durchgeführt worden, um Probenpräparations- und Alterungseffekte zu analysieren (Abbildung 3.15 a)).

Das XRD-Gerät ist mit einer Kupfer-Röntgenröhre ( $K_{\alpha 1}$ -Wellenlänge = 1,54056 Å), die während der XRD-Messungen mit einer Spannung von 45 kV und einem Strom von 40 mA betrieben wurde, ausgestattet.

Die XRD-Untersuchungen setzten sich aus zwei verschiedenen XRD-Messungen zusammen. Da es sich bei den untersuchten Ni-Fe-Ga-Druckproben um Einkristalle handelt, mussten zunächst in einer Texturmessung die Probenpositionen ermittelt werden, bei der die Braggsche Gleichung für bestimmte Netzebenen erfüllt war und Interferenz auftrat. Für Texturmessungen müssen die Braggschen-Winkel der einzelnen Netzebenen bekannt sein. Daher wurde das XRD-Spektrum für die Austenitphase mit

$L2_1$ -Struktur und einem aus Literaturangaben abgeschätzten Gitterparameter ( $a = b = c = 5,7 \text{ \AA}$ ) mittels einer Software (PowderCell 2.3) berechnet (Abbildung 3.15 b)).



**Abbildung 3.15: a) mittels XRD untersuchte Probenzustände und b) berechnete XRD-Spektren der Ni-Fe-Ga-Austenitphase mit  $L2_1$ -Struktur vor (grau) und nach (schwarz) der Gitterparameteranpassung, Peaks verschieben sich zu kleineren  $2\theta$  Winkeln**

Dieser Gitterparameter und damit das XRD-Spektrum konnten aus den Ergebnissen der ersten XRD-Messungen im Anlieferungszustand angepasst werden. Das berechnete XRD-Spektrum der Austenitphase zeigt drei charakteristische Peaks für die (220)-, (400)- und (422)-Netzebenen, die für die Texturmessungen ausgewählt wurden.

Dabei wurde der Braggsche Winkel ( $2\theta$ ) der jeweiligen Netzebene fest eingestellt und die Beugungsintensitäten in Abhängigkeit der Verkippung (Winkel  $\psi$ ) und Drehung (Winkel  $\phi$ ) der Probe gemessen. Die verschiedenen Winkel sind in Abbildung 3.16 schematisch dargestellt.

Als Ergebnis einer Texturmessung erhält man für jede Verkippung der Probe (in 5°-Schritten) ein Diagramm, in dem die gemessene Intensität in Abhängigkeit der Verdrehung der Probe aufgetragen ist. Anhand dieser Diagramme wird diejenige Verkippung ermittelt, die bei einer bestimmten Verdrehung der Probe die maximale Beugungsintensität aufweist.

In der nachfolgenden XRD-Messung wird dann diese, für jede Netzebene charakteristische Probenposition eingestellt und die Beugungsintensitäten in Abhängigkeit des  $2\theta$ -Winkels (z.B. für die (220)-Netzebene im Winkelbereich

zwischen  $40^\circ$  und  $50^\circ$ ) gemessen. So erhält man für jede Netzebene ein XRD-Spektrum, und die Peakcharakteristika können analysiert werden.

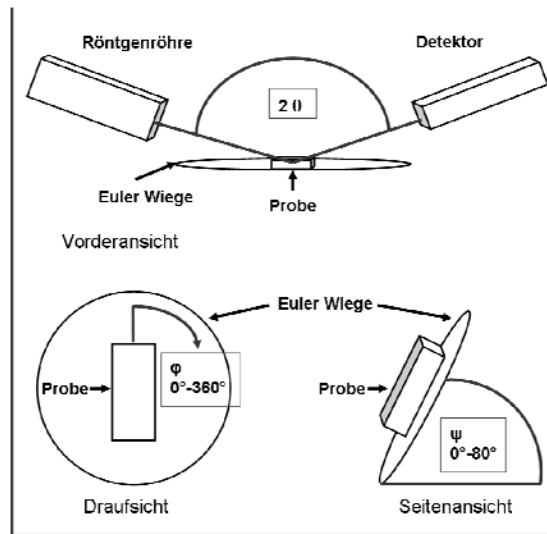


Abbildung 3.16: Lage der verschiedenen Winkel bei XRD-Untersuchungen

### 3.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Um weitere Informationen über mikrostrukturelle Eigenschaften der Legierungssysteme zu erhalten, wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt.

Zur Herstellung von elektronentransparenten Folien aus den Druckproben wurde zunächst senkrecht zur Belastungsrichtung mittig ein Stück mechanisch abgetrennt. Das herausgetrennte Probenmaterial wurde auf eine Dicke von ca. 200  $\mu\text{m}$  abgeschliffen. Danach wurde aus diesem Probenmaterial eine Scheibe ausgestanzt, die in die Form des Probenhalters passt. Diese Scheibe wurde anschließend mit einem speziellen Schleifgerät weiter bis auf eine Dicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  vorgedünnt. Im letzten Schritt wurde diese Scheibe bis zur Elektronentransparenz elektropoliert. Hierbei entsteht meist ein Loch in der Mitte der Probe, dessen Ränder durchstrahlbar sind und somit im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht werden können. Als Elektrolyt wurde ebenfalls 5 %-ige Perchlorsäure (Lösungsmittel Ethanol) verwendet. Der Elektropolierprozess wurde für die Co-Ni-Ga-Proben bei einer Spannung von 30 V, bei einer Flussrate von 12 und bei einer Temperatur von  $-23^\circ\text{C}$  durchgeführt. Im Vergleich hierzu betrug bei den Ni-Fe-Ga-Proben die Spannung 15 V bei gleicher Temperatur-

einstellung und bei einer erhöhten Flussrate von 15. Der Elektropolierprozess wurde jeweils automatisch angehalten, wenn die Lichtdurchlässigkeit der Probe einen bestimmten Wert (gemessenen mit einer Photodiode) überschritten hatte.

## 4 Charakterisierung der magneto-mikrostrukturellen Kopplung

Für das Auftreten des magnetischen Formgedächtniseffektes ist die magneto-mikrostrukturelle Kopplung ein entscheidendes Kriterium. Zur Charakterisierung der magneto-mikrostrukturellen Kopplung in den Legierungssysteme Co-Ni-Ga und Ni-Fe-Ga wurden während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung die in Kapitel 3.2 erläuterten *in-situ* Versuchen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in diesem Kapitel vorgestellt. Zunächst wird jeweils für alle untersuchten Proben und Behandlungszustände das pseudoelastische Verhalten beschrieben. Danach werden die mikrostrukturelle Entwicklung und die dazugehörige magnetische Domänenkonfiguration, welche in den *in-situ* Versuchen mittels OM/EBSD bzw. MFM aufgenommen worden sind, ausgewertet.

### 4.1 Auswertung der *in-situ* Versuche für das Legierungssystem Co-Ni-Ga

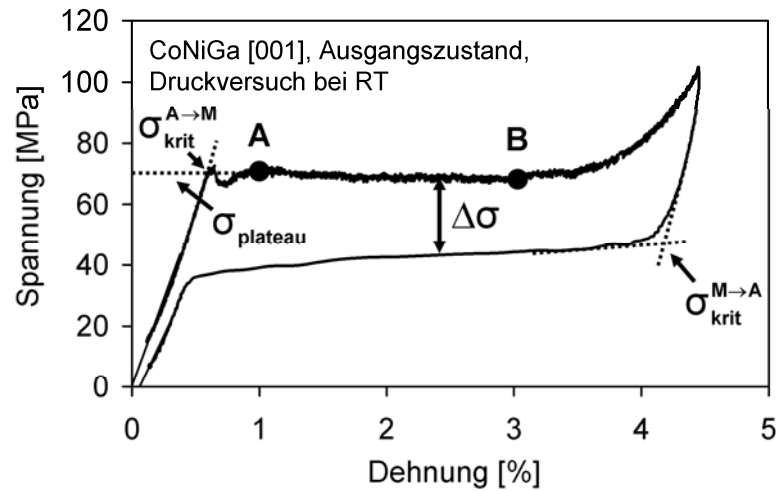
Das Legierungssystem Co-Ni-Ga ist nicht nur im Ausgangszustand, sondern auch im thermo-mechanisch trainierten, homogenisierten und unter Spannung gealterten Zustand untersucht worden. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt in den nachfolgenden Unterkapiteln in oben genannter Reihenfolge.

#### 4.1.1 Ausgangszustand

Abbildung 4.1 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommene Spannungs-Dehnungs-Kurve einer [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckprobe im Ausgangszustand. Die Einkristalle zeigen ein fast perfektes pseudoelastisches Verhalten mit einer maximalen Dehnung von ca. 4,5 %.

Die kritischen Spannungen, die den Beginn der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung ( $\sigma_{\text{krit}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$ ) und die Rücktransformation ( $\sigma_{\text{krit}}^{\text{M} \rightarrow \text{A}}$ ) charakterisieren, wurden wie in Abbildung 4.1 dargestellt, nach der Tangentenmethode ermittelt und betragen 70 MPa bzw. 45 MPa. Die Plateauspannung ( $\sigma_{\text{plateau}}$ ) fällt in diesem Fall mit  $\sigma_{\text{krit}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$

zusammen und die bei der Rückumwandlung eingeschlossene Hysterese ( $\Delta\sigma$ ) ergibt nach Definition in Abbildung 4.1 einen Wert von 25 MPa.



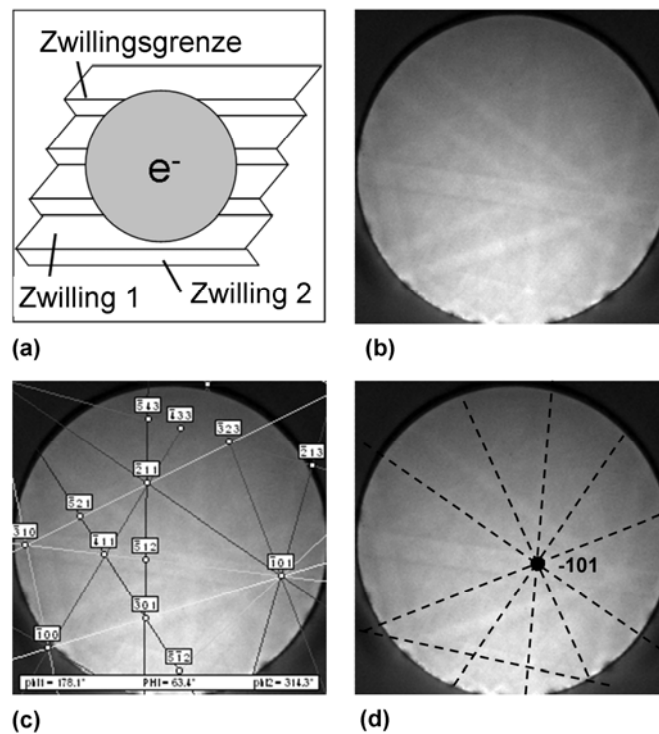
**Abbildung 4.1: Pseudoelastisches Verhalten einer [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckprobe bei Raumtemperatur im Ausgangszustand (modifiziert nach [64])**

Der abrupte Übergang von der elastischen Deformation des Austenits zur spannungsinduzierten Umwandlung des Martensits und die nahezu konstant bleibende Plateauspannung lassen auf Bildung und Wachstum einer einzigen Martensitvariante oder einer Mikrostruktur, bei der die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Martensitvarianten gering ist, schließen.

Um weiteren Einblick in das Umwandlungsverhalten und die sich dabei einstellende Mikro- und Magnetstruktur zu erhalten, sind OM/EBSD und MFM-Messungen bei unterschiedlichen Dehnungen im Bereich des pseudoelastischen Plateaus durchgeführt worden. Die ausgewählten Dehnungen sind auf der Spannungs-Dehnungskurve in Abbildung 4.1 mit den Punkten A und B gekennzeichnet, welche den Dehnungen von 1 % und 3 % entsprechen. Diese Dehnungen gehören zu Bereichen, in denen die spannungsinduzierte Umwandlung begonnen hat bzw. fast abgeschlossen ist.

Vor der Auswertung der *in-situ* Versuche wird jedoch zunächst auf eine Besonderheit eingegangen, die bei den EBSD-Untersuchungen von spannungsinduzierten Martensitstrukturen aufgetreten ist. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben erfolgt die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung diffusionslos unter Bildung und Wachstum von verzwilligten Martensitvarianten, die am günstigsten zur äußeren Spannungsrichtung

orientiert sind. TEM-Untersuchungen an Co-Ni-Ga-Einkristallen zeigten, dass die Zwillingslamellen in den Martensitvarianten rund 40 nm breit sind und dass eine Zwillingsvariante einen größeren Volumenanteil besitzt [25]. Diese mikrostrukturellen Eigenschaften haben einen Einfluss auf die Bildung der EBSPs während EBSD-Messungen. Da der Elektronenstrahl ( $e^-$ ) einen effektiven Durchmesser von ungefähr 200 nm hat, werden immer beide Zwillingsvarianten innerhalb einer Martensitstruktur gleichzeitig erfasst. Dies ist schematisch in Abbildung 4.2 (a) dargestellt.



**Abbildung 4.2: Bildung von EBSPs in spannungsinduzierten Martensitstrukturen**

**a) mit dem Elektronenstrahl erfasste Mikrostruktur**

**(b) überlagerte EBSPs der Zwillingsvarianten auf dem Phosphorschirm des EBSD-Detektors,**

**(c) automatisch indiziertes EBSP der Zwillingsvariante mit dem größeren Volumenanteil und**

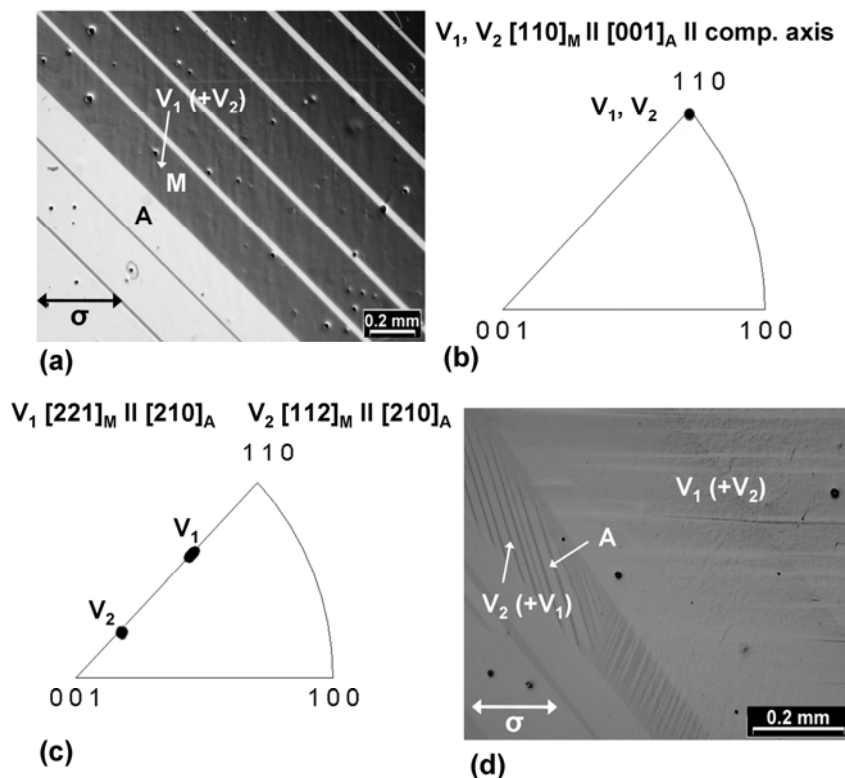
**(d) manuelle Indizierung des schwächeren EBSPs der zweiten Zwillingsvariante**

**(modifiziert nach [64])**

Die gleichzeitige Erfassung beider Zwillingsvarianten hat zur Folge, dass für jede Zwillingsvariante ein EBSPs generiert wird, die sich auf dem Phosphorschirm des EBSD-Detektors überlagern (Abbildung 4.2 (b)). Das EBSP der Zwillingsvariante mit dem größeren Volumenanteil ist jedoch stärker ausgeprägt, so dass bei der automatischen Aufnahme der EBSPs durch die OIM<sup>TM</sup>-Software (engl.: Orientation Imaging Microscopy (orientierungsabbildende Mikroskopie)) nur diese Zwillings-

variante indiziert und in der Auswertung angezeigt wird (Abbildung 4.2 (c)). Die schwächeren Kickuchi-Bänder der zweiten Zwillingsvariante müssen daher wie in Abbildung 4.3 (d) manuell identifiziert und ausgewertet werden. In dieser Arbeit konnte aber fast jedes überlagerte EBSPs nach Durchführung aller *in-situ* EBSD-Messungen eindeutig indiziert und den jeweiligen Zwillingsvarianten zugeordnet werden, da sich je nach Probenzustand die Volumenanteile der Zwillingsvarianten und somit die automatische Indizierung geändert haben. Bei der Auswertung der mikrostrukturellen Entwicklung ist daher die zweite Zwillingsvariante immer direkt angegeben und zur Kennzeichnung des geringeren Volumenanteils in Klammern gesetzt.

Abbildung 3 (a) zeigt die Mikrostruktur eines [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Einkristalls im Ausgangszustand bei einer Dehnung von 1 % (Punkt A in Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.3: Mikrostrukturelle Entwicklung während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung für eine [001]-orientierte Co-Ni-Ga Druckprobe im Ausgangszustand: (a) Bildung zweier Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  aus der Austenitphase A bei 1 % Dehnung, (b) und (c) Orientierung der Zwillingsvarianten parallel und senkrecht zur Belastungsrichtung, (d) Mikrostruktur bei Erhöhung der Dehnung auf 3 % [64]**



Der Martensit (M), der sich spannungsinduziert aus der austenitischen Phase (A) gebildet hat, weist eine lamellare Morphologie auf. Diese Martensitlamellen bestehen aus zwei verschiedenen, miteinander verzwillingten Varianten  $V_1$  und  $V_2$ , wobei  $V_2$  den geringeren Volumenanteil besitzt. Die mit EBSD ermittelten Orientierungen der Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  sind in den inversen Polfiguren in Abbildung 4.3 (b) und (c) angegeben. Parallel zur Belastungsrichtung besitzen die beiden Zwillingsvarianten die gleiche Orientierung (Abbildung 4.3 (b)). Es werden folglich Varianten mit einer Orientierung von  $[110]_M$  bei Anlegen einer Spannung in  $[001]_A$  Richtung in der Austenitphase bevorzugt gebildet. Die Verschiedenheit der beiden Varianten  $V_1$  und  $V_2$  lässt sich anhand der inversen Polfigur mit parallelen Bezug zur Seitenflächennormalen  $[210]_A$  erkennen (Abbildung 4.3 (c)). Die Orientierung von  $V_1$  beträgt  $[221]_M$  und die von  $V_2$   $[112]_M$  senkrecht zur Belastungsrichtung.

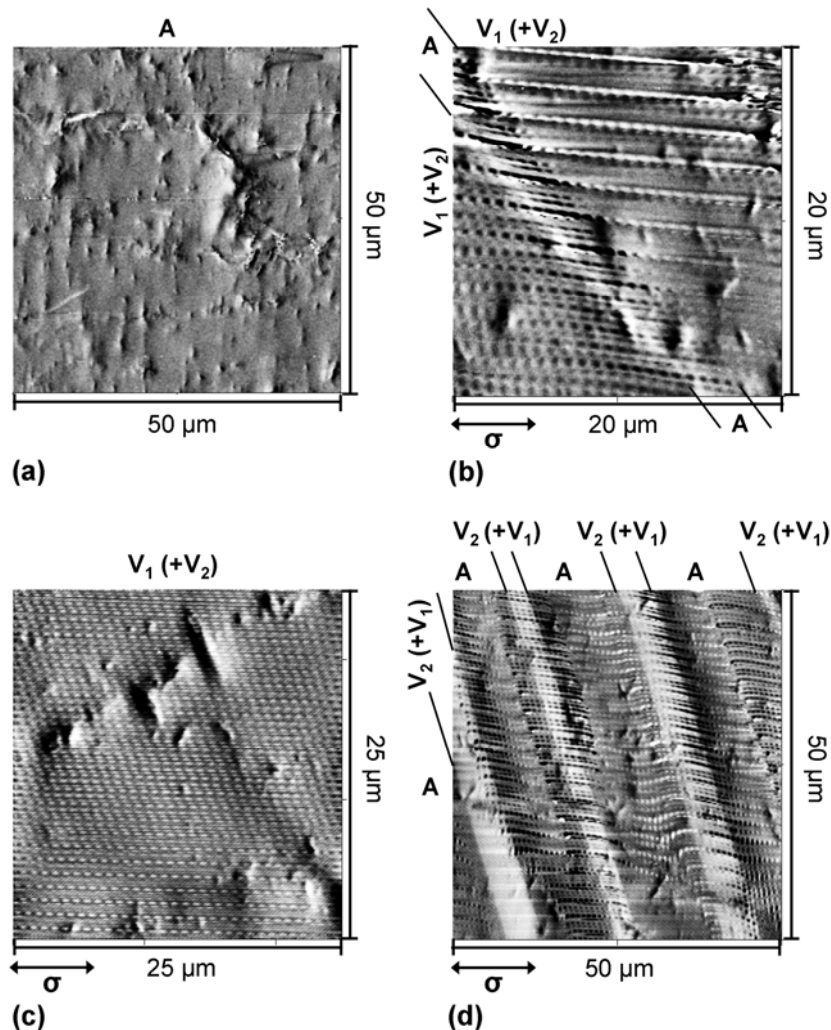
Eine Erhöhung der Dehnung auf 3 % (Punkt B in Abbildung 4.1) führt zu einem Wachstum der Martensitlamellen (Abbildung 4.3 (d)) und die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung ist fast vollständig abgeschlossen. Während in der vollständig umgewandelten Matrix  $V_1$  weiterhin den größeren Volumenanteil besitzt, hat  $V_2$  nun den größeren Volumenanteil in Bereichen mit Restaustenit.

Die zu der mikrostrukturellen Entwicklung dazugehörige Veränderung der Magnetstruktur während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung wird in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die Magnetstruktur der spannungsfreien Austenitphase besteht aus einer großen Einzeldomäne, welche eine charakteristische Eigenschaft in einigen ferromagnetischen FGL wie Ni-Mn-Ga und Fe-Pd ist [10, 35, 65, 66] und mit einer geringen magnetischen Anisotropie verbunden wird (Abbildung 4.4 (a)). Nur die Kobalt-reicheren Ausscheidungen des Co-Ni-Ga-Legierungssystems erzeugen einen magnetischen Kontrast in Form von ausgeprägten Erhebungen im MFM-Bild.

Nach Beginn der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung jedoch liegt der strukturelle und magnetisch homogene Zustand der spannungsfreien Austenitphase nicht länger vor. Abbildung 4.4 (b) zeigt die magnetische Domänenmorphologie des Einkristalls im Ausgangszustand bei der Anfangsdehnung von 1 %. Dieses MFM-Bild wurde im unteren linken Bereich der in Abbildung 4.3 (a) abgebildeten Mikrostruktur

aufgenommen. Der magnetische Kontrast resultiert von kleinen Mikro-Domänen ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ), welche nahezu parallel zur Belastungsrichtung verlaufen. Diese Domänenlinien erstrecken sich auch in Bereichen mit Restaustenit und die vorher beschriebene Einzeldomänenmorphologie der spannungsfreien Austenitphase existiert somit nicht mehr.

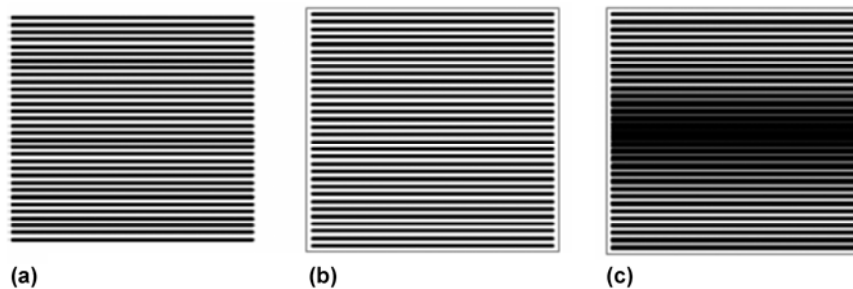


**Abbildung 4.4: MFM-Bilder des [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Einkristalls im Ausgangszustand: (a) spannungsfreier Austenit, (b) Zweiphasengebiet aus Austenit (A) und Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  bei 1 % Dehnung, (c) vollständig umgewandelter Bereich bei 3 % Dehnung und (d) nadelförmiger Martensit in einem Restaustenitbereich bei 3 % Dehnung. Die MFM-Bilder (b) - (d) sind in Bereichen, die in Abbildung 4.3 (a) (untere linker Teil) und (d) (Mitte und oberer linker Teil) gezeigt werden, aufgenommen worden [64].**

Diese kleinen Mikro-Domänen sind noch immer in allen mikrostrukturellen Bereichen nach Erhöhung der Dehnung auf 3 % vorhanden (Abbildung 4.4 (c) und (d)). In der in Abbildung 4.4 (d) abgebildeten Zweiphasenregion aus Restaustenit und Martensit mit

der dominierenden Zwillingsvariante  $V_2$  ist eine Änderung in der Gesamtmagnetisierungsrichtung (ohne Betrachtung der Mikro-Domänen) zu erkennen. Die heller erscheinenden Martensitnadeln weisen auf eine höhere repulsive Magnetisierung, die aus der Oberfläche herausragt, hin, während die Magnetisierungsrichtung im Restaustenit eher in der Probenebene liegt.

Der magnetische Kontrast der Mikro-Domänen ist jedoch nicht homogen über die abgerasterte Fläche verteilt (siehe Abbildung 4.4 (b) – (d)). Diese Inhomogenität ist auf den sogenannten Moiré-Effekt, der bei Rasterkraftmikroskopmessungen auftreten kann, zurückzuführen [67, 68]. Die Entstehung dieses Effektes ist in Abbildung 4.5 schematisch veranschaulicht.



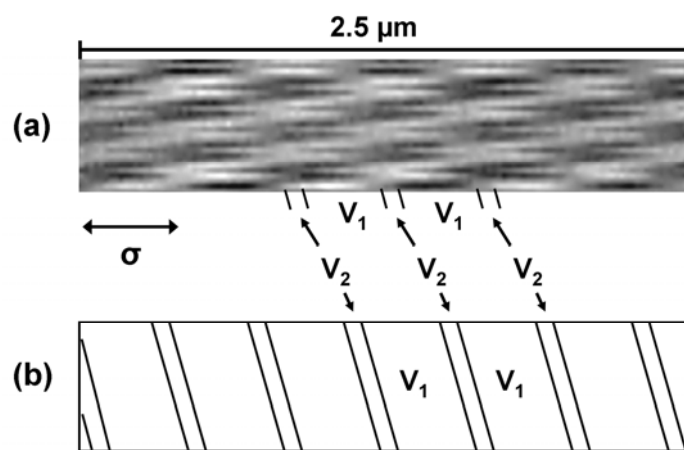
**Abbildung 4.5: schematische Darstellung der Entstehung des Moiré-Effektes (a) Probenstrukturen, (b) Rasterlinienmuster und (c) Überlagerung von Probenstrukturen und Rasterlinienmuster [67]**

In Abbildung 4.5 (a) sind die Strukturen der Probenoberfläche (hier die Mikro-Domänen) skizziert, welche bei der Rasterkraftmikroskopie mit dem in Abbildung 4.5 (b) dargestellten Rasterlinienmuster erfasst werden sollen. Besteht ein Versatz zwischen den Probenstrukturen und dem Rasterlinienmuster, so werden die Probenstrukturen wie Abbildung 4.5 (c) zeigt nicht richtig dargestellt.

Aufgrund des Moiré-Effektes wurde die Auflösung der MFM-Messungen sukzessiv erhöht bis die eigentlichen magnetischen Domänenstrukturen erfasst wurden. Abbildung 4.6 (a) zeigt diese Domänenstrukturen in einem vollständig umgewandelten Martensitbereich, in dem die Zwillingsvariante  $V_1$  dominiert.

Die Domänenstrukturen weisen die gleiche Größenordnung auf wie die Zwillingslamellen in der vorher erwähnten TEM-Studie [25]. Die Tatsache, dass ein Zwilling (hier  $V_1$ ) breiter ist als die dazugehörige Zwillingsvariante ( $V_2$ ), ist auch in der Domänenstruktur erkennbar. Die Korrelation zwischen den magnetischen Domänen und

der Zwillingsstruktur ist in Abbildung 4.6 (b) schematisch veranschaulicht. Es besteht ein direktes 1 : 1 – Verhältnis zwischen den Zwillings- und Domänenstrukturen. Aus Abbildung 4.6 (a) ist weiterhin zu entnehmen, dass jeder Zwilling in magnetische Domänen mit alternierenden Magnetisierungsrichtungen unterteilt ist. Jedoch konnten die Details der feinen inneren Strukturen aufgrund der sehr kleinen Größe mit MFM nicht weiter aufgelöst werden. Es ist aber zu erkennen, dass die Magnetisierung der  $V_1$ -Domänenstrukturen mehr aus bzw. in die Probenoberfläche gerichtet ist und die  $V_1$ -Domänenstrukturen daher heller bzw. dunkler erscheinen als die  $V_2$ -Domänenstrukturen. Die Magnetisierungsrichtung ändert sich somit von einer Zwillingsvariante zur anderen an den Zwillingsgrenzen.

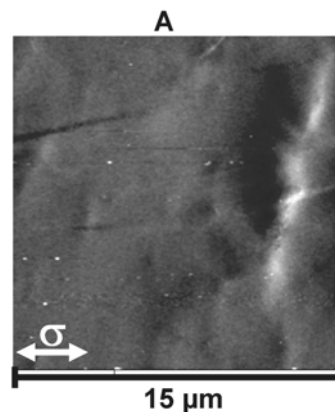


**Abbildung 4.6: (a) tatsächliche magnetische Domänenstrukturen aufgenommen in einer hochauflösendem MFM-Messung innerhalb der Martensitmatrix, (b) dazugehörige schematische Darstellung des 1 : 1 – Verhältnisses zwischen den Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  und den magnetischen Domänenstrukturen [64]**

In Lorentz- und optischen Mikroskopstudien wurden bereits 1 : 1 – Verhältnisse zwischen Zwillingen und magnetischen Domänenstrukturen in Co-Ni-Ga-Legierungen [33, 34] beobachtet. Jedoch sind die in dieser Arbeit untersuchten magnetischen Domänenstrukturen des spannungsinduzierten Martensits wesentlich komplizierter als die in [34] berichteten Strukturen des thermo-elastischen Martensits.

Eine weitere interessante Eigenschaft der Co-Ni-Ga-Einkristalle im Ausgangszustand ist das Vorkommen von magnetischen Mikro-Domänen im Restaustenit innerhalb des pseudoelastischen Plateaubereiches (siehe Abbildung 4.4 (b) und (d)). Um herauszufinden, ob diese magnetischen Domänenstrukturen spannungsinduziert sind,

wurde eine weitere *in-situ* MFM-Messung im Bereich der elastischen Deformation des Austenits durchgeführt. Die MFM-Bilder belegen, dass die Einzeldomänenstruktur, die für die spannungsfreie Austenitphase charakteristisch ist (siehe Abbildung 4.4 (a)), auch im elastischen Bereich vorliegt. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.7 angeführt. Daher wird die Existenz der Mikro-Domänen im Restaustenit innerhalb des pseudoelastischen Bereiches auf die Bildung einer Vorstufenphase vor der Umwandlung in SIM zurückgeführt.



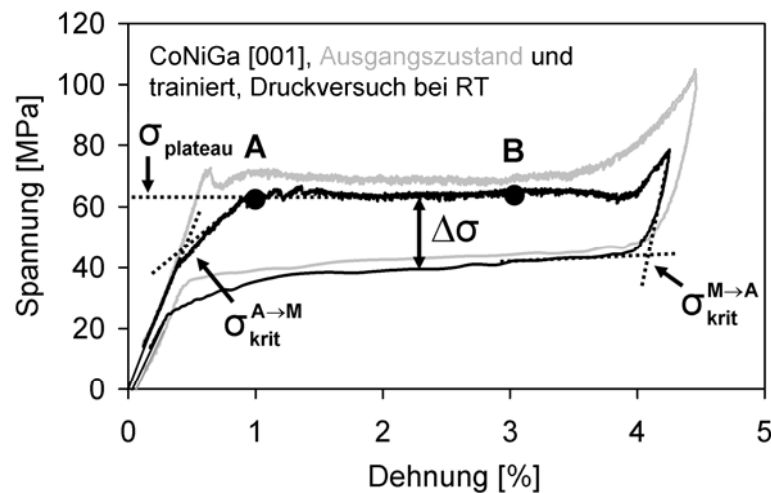
**Abbildung 4.7: MFM-Aufnahme einer [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckprobe im elastischen Bereich des Austenits im Ausgangszustand**

Das Vorkommen einer Vorstufenphase in diesem Legierungssystem belegen Lorentz-Mikroskopiestudien von magnetischen Domänen in  $\text{Co}_2\text{NiGa}$ -Proben [32, 33]. De Graef *et al.* haben weiterhin beobachtet, dass der strukturelle Tweed-Kontrast der Vorstufenphase die gleiche Größenordnung wie die magnetische Modulation besitzt. Dies wird als Resultat einer magnetisch-elastischen Kopplung zwischen den magnetischen Domänenstrukturen und der Mikrostruktur vor dem Beginn der martensitischen Umwandlung gesehen. Daher wird unter Verwendung der vorher genannten Annahme davon ausgegangen, dass es auch während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung eine sehr starke magneto-elastische Kopplung zwischen der Magnet- und Mikrostruktur in diesem Legierungssystem gibt. Diese führt zur Bildung einer Vorstufenphase und dadurch zu einer magnetischen Rekonfiguration der Einzeldomänenstruktur des Austenits in die Mikro-Domänenstruktur. Mit EBSD ist die Bildung der Vorstufenphase jedoch nicht nachweisbar, da die strukturellen Unterschiede zwischen der Austenit- und der

Vorstufenphase sehr klein sind und sich daher die EBSPs nicht feststellbar unterscheiden.

#### 4.1.2 Thermo-mechanisch trainiert

Abbildung 4.8 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommene Spannungs-Dehnungs-Kurve einer [001]-orientierten und trainierten Co-Ni-Ga-Druckprobe (schwarze Kurve) im Vergleich zur Kurve im Ausgangszustand (graue Kurve). Die trainierten Einkristalle zeigen wiederum ein fast perfektes pseudoelastisches Verhalten mit einer maximalen Dehnung von ca. 4,2 %.

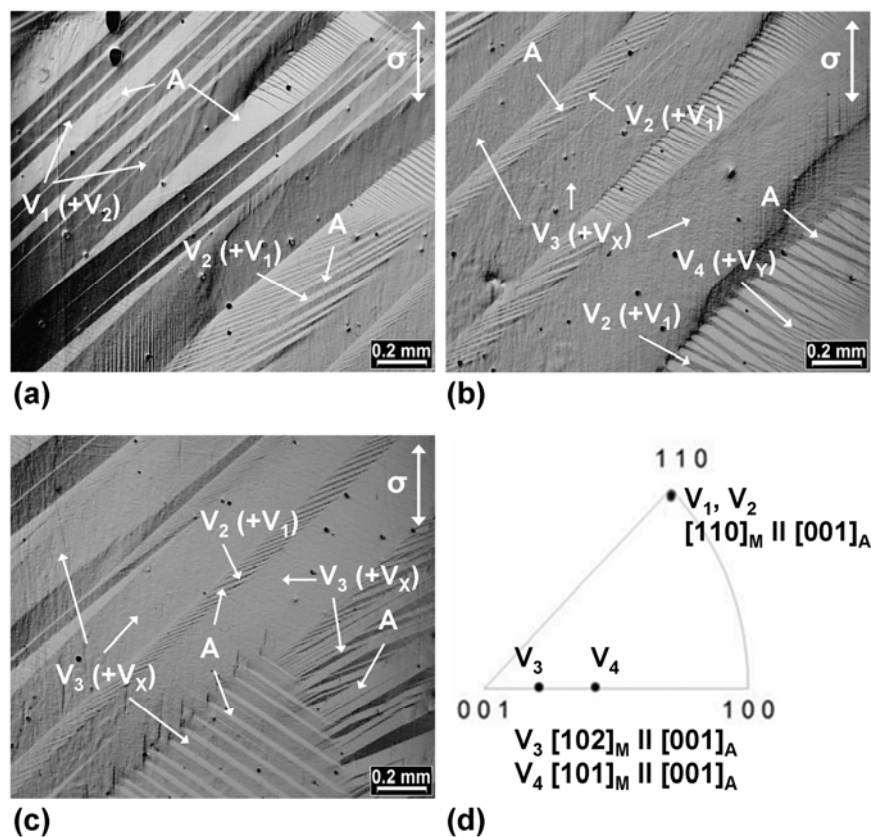


**Abbildung 4.8: Pseudoelastisches Verhalten einer [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckprobe bei Raumtemperatur nach dem thermo-mechanischen Trainieren (schwarze Kurve) im Vergleich zum Verhalten im Ausgangszustand (graue Kurve) (modifiziert nach [64])**

Es ist jedoch aus Abbildung 4.8 ersichtlich, dass das thermo-mechanische Trainieren zu einer Absenkung der kritischen Spannung für den Beginn der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung ( $\sigma_{\text{krit}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$ ) von 70 MPa auf 47 MPa führt und diese nicht mehr wie im Ausgangszustand mit der Plateauspannung ( $\sigma_{\text{plateau}}$ ) zusammenfällt. Der Übergang von der elastischen Deformation des Austenits zur spannungsinduzierten Umwandlung des Martensits ist nicht mehr so abrupt wie im Ausgangszustand, sondern die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung erfolgt mehr in einer graduellen Weise, gekennzeichnet durch einen kontinuierlichen Anstieg der Spannung bis zum Erreichen der Plateauspannung. Dies reflektiert eine unterschiedliche mikrostrukturelle Entwicklung in der Martensitphase. Jedoch weisen die kaum veränderten Werte der kritischen Spannung zur Rücktransformation ( $\sigma_{\text{krit}}^{\text{M} \rightarrow \text{A}}$ ) und der Spannungshysterese ( $\Delta\sigma$ ) im Vergleich zum Ausgangszustand darauf hin, dass der Einfluss der

Verformungsvorgeschichte auf den Beginn der Rücktransformation und die Umwandlungsenergie (Spannungshysterese) in diesem Legierungssystem bei Raumtemperatur sehr gering ist. Die Punkte A und B auf der schwarzen Kurve in Abbildung 4.8 indizieren wiederum die ausgewählten Dehnungen für die *in-situ* Untersuchungen. Diese wurden zum direkten Vergleich der beiden Probenzustände bei den gleichen Dehnungen (1% und 3%) durchgeführt.

Die Unterschiede in der mikrostrukturellen Entwicklung zu Beginn der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung verursacht durch das thermo-mechanische Trainieren sind in Abbildung 4.9 für die Dehnung von 1 % dargestellt.



**Abbildung 4.9:** Veränderung der Mikrostruktur einer [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckprobe nach dem thermo-mechanischen Trainieren bei 1 % Dehnung: (a) – (c) martensitische Mikrostruktur mit angepassten Varianten und (d) Darstellung der Orientierungen der verschiedenen Martensitvarianten  $V_1$  bis  $V_4$  parallel zur Belastungsrichtung [64]

Die Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.9 (a) – (c) zeigen, dass das thermo-mechanische Trainieren zur Bildung von vielen verschiedenen Martensitstrukturen im Co-Ni-Ga-Kristall führt. Diese Mikrostruktur ist vergleichbar mit der selbst-

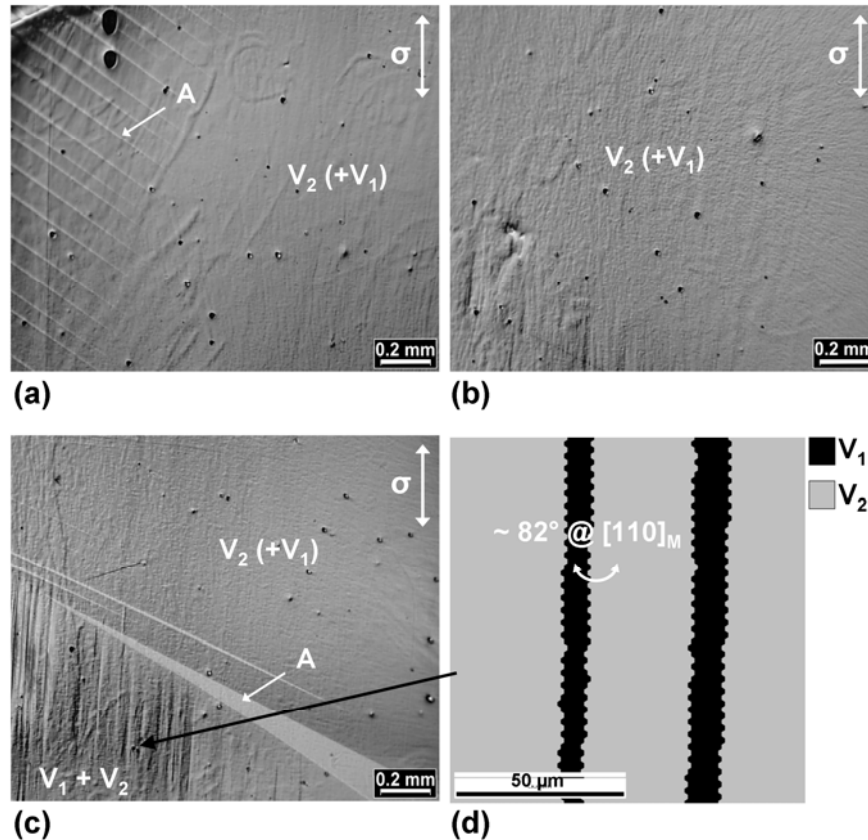


akkommodierten Morphologie des thermo-elastischen Martensits. In einigen Bereichen kommen wiederum die verzwilligten Varianten  $V_1$  und  $V_2$ , die sich schon im Ausgangszustand bevorzugt gebildet hatten, vor (Abbildung 4.9 (a) – (c)). Jedoch existieren zusätzlich zu diesen Varianten zwei weitere Varianten, welche in Abbildung 4.9 (a) – (c) mit  $V_3$  und  $V_4$  bezeichnet werden. Diese bilden sich mit einer Orientierung von  $[102]_M$  bzw.  $[101]_M$  parallel zur Belastungsrichtung (Abbildung 4.9 (d)). Während der EBSD-Messungen wurden in Bereichen mit den Varianten  $V_3$  und  $V_4$  ebenfalls überlagerte EBSPs aufgenommen, welche, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, auf Zwillingsvarianten mit geringen Volumenanteilen hinweisen. Diese werden in den Lichtmikroskopaufnahmen als  $V_x$  bzw.  $V_y$  gekennzeichnet. Die Volumenanteile der zu den dominierenden Varianten  $V_3$  und  $V_4$  gehörenden Zwillingsvarianten waren jedoch so gering, dass die Kikuchi-Bänder zu schwach waren, um sie auswerten zu können. Auch im weiteren Verlauf der *in-situ* Co-Ni-Ga-Versuchsreihe konnte die Orientierung dieser Zwillingsvarianten nicht bestimmt werden, so dass deren Orientierungen nicht in Abbildung 4.9 (d) angegeben sind.

Der Grund für die Bildung dieser angepassten Mikrostruktur ist sehr wahrscheinlich die beim thermo-mechanischen Trainieren mehrfach durchgeführte thermo-elastische martensitische Phasenumwandlung und die damit verbundene Generation von Kristalldefekten wie Versetzungen. Da das aktive Gleitsystem in der B2-Kristallstruktur  $\{110\} [001]$  ist, ist der Schmid-Faktor in den  $[001]$ -orientierten Co-Ni-Ga-Einkristallen gleich Null und die Bewegung von Versetzungen ist folglich unterbunden [25]. Das wiederholte Pinning und Depinning der propagierenden Phasengrenzen an diesen unbeweglichen Versetzungen während des thermo-mechanischen Trainierens führte zum Aufbau von Spannungsfeldern. Diese Spannungsfelder begünstigen nun nach dem Trainieren die Bildung einer angepassten Mikrostruktur bei einer niedrigeren kritischen Spannung  $\sigma_{krit}^{A \rightarrow M}$  (Abbildung 4.8). Die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Martensitvarianten erschwert zunächst die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung und bewirkt makroskopisch den Anstieg in der Spannung bis zum Erreichen der Plateauspannung.

Die sich nach Überschreiten der Plateauspannung einstellende Mikrostruktur bis zu einer Deformation der Co-Ni-Ga-Druckprobe von 3 % Dehnung ist in Abbildung 4.10 (a) – (d) dargestellt. Die in Abbildung 4.10 (a) – (c) abgebildeten Lichtmikroskop-

aufnahmen wurden an den gleichen Stellen wie die in Abbildung 4.9 (a) – (c) gezeigten aufgenommen. Die Poren auf der Probenoberfläche können als Referenzpunkte verwendet werden.



**Abbildung 4.10:** (a) – (c) Mikrostruktur nach Erhöhung der Dehnung auf 3 % im trainierten Zustand für die gleichen Stellen wie in Abbildung 4.8 (a) – (c), (d) EBSD-Phasenbild, welches im unteren linken Bereich der Entzwillung in Abbildung 4.9 (c) aufgenommen worden ist und die Orientierungsbeziehung zwischen den Zwillingenvarianten  $V_1$  und  $V_2$  angibt [64].

Die Lichtmikroskopieaufnahmen zeigen eindeutig, dass die Zwillingenvarianten  $V_1$  und  $V_2$  zu Lasten der anderen Varianten  $V_3$ ,  $V_4$ ,  $V_x$  und  $V_y$ , die bei der Dehnung von 1 % in der Matrix gegenwärtig waren, gewachsen sind. Die anfänglich angepasste Mikrostruktur wird somit über MR (siehe Kapitel 2.2.13) in eine einzige intern verzwillingte Martensitvariante transformiert, deren Wachstum zu hohen reversiblen Dehnungen führt. Es werden wieder wie im Ausgangszustand die Varianten  $V_1$  und  $V_2$  mit  $[110]_M$  Orientierung bevorzugt, jedoch hat im trainierten Zustand die Variante  $V_2$  den größeren Volumenanteil.

Abbildung 4.10 (d) zeigt ein EBSD-Phasenbild, welches im unteren linken Bereich in Abbildung 4.10 (c) aufgenommen worden ist. In diesem Bereich liegen die

verzwillingten Varianten  $V_1$  und  $V_2$  stark verbreitert vor, so dass es keine Überlagerung der EBSPs während der EBSD-Messungen gab. Die Zwillinglamellen, wie in Abbildung 4.10 (d) dargestellt, konnten somit aufgelöst und die Orientierungsbeziehung zwischen den beiden Varianten ermittelt werden. Der Winkel der Misorientierung beträgt ungefähr  $82^\circ$  um die  $[110]_M$ -Achse. Die gleiche Beziehung wurde auch für Zwillinge in einer Ni-Mn-Ga-Legierung festgestellt [69], und die Zwillingbeziehung zwischen den beiden Varianten  $V_1$  und  $V_2$  ist folglich bestätigt.

Der Mechanismus, der zur Vergrößerung der Zwillingvarianten führt, ist ME (siehe Kapitel 2.2.13). Im Falle des trainierten Co-Ni-Ga-Einkristalls wachsen beide Zwillingvarianten  $V_1$  und  $V_2$ , jedoch dominiert weiterhin die Zwillingvariante  $V_2$  und wird wahrscheinlich die Zwillingvariante  $V_1$  im weiteren Verlauf der Entzwilligung eliminieren. Da MR bei der Dehnung von 3 % fast abgeschlossen ist, resultiert die restliche Dehnung aus ME. ME tritt jedoch nur in einem sehr begrenzten Bereich der Probe (siehe Abbildung 4.10 (c)) auf. Der Hauptteil der Probe besteht weiterhin aus den fein verzwillingten Varianten  $V_1$  und  $V_2$ .

Die veränderte mikrostrukturelle Entwicklung nach dem thermo-mechanischen Trainieren hat nicht nur Einfluss auf das makroskopische Verformungsverhalten, sondern auch auf die Ausbildung der Magnetstruktur. Abbildung 4.11 (a) und (b) zeigen die zu der angepassten Mikrostruktur gehörenden MFM-Aufnahmen bei der Dehnung von 1%.

Die magnetischen Domänenstrukturen, welche eine Größenordnung von einigen Mikrometern im trainierten Zustand aufweisen, sind signifikant größer als die Mikro-Domänen im Ausgangszustand (vgl. mit Abbildung 4.4 und 4.6). An den Phasengrenzen zwischen Austenit- und Martensitphase mit einem größeren Volumenanteil an Variante  $V_3$  sind magnetische Zusatzdomänen ausgebildet (Abbildung 4.11 (a)). Diese zusätzlichen magnetischen Domänenstrukturen bilden ein sogenanntes Tannenbaummuster, in welchem der magnetische Fluss in  $90^\circ$  Domänenstrukturen, wie in Abbildung 4.11 (a) durch Pfeile skizziert, unterteilt ist. Die Tannenbaummuster entstehen, wenn die Oberfläche gering in Bezug auf die nächste leichte Magnetisierungsachse misorientiert ist (weniger als  $5^\circ$ ) [70]. Durch Bildung der zusätzlichen magnetischen Domänenstrukturen kann der magnetische Fluss, welcher ansonsten aufgrund der Misorientierung aus der Oberfläche herauszeigen würde, gebündelt werden. Die Streufeldenergie wird somit reduziert. Ge *et al.* berichten von ähnlichen Beobachtungen

für eine Ni-Mn-Ga-Legierung, welche auf das durch die martensitische Umwandlung entstehende Oberflächenrelief zurückgeführt werden [71].

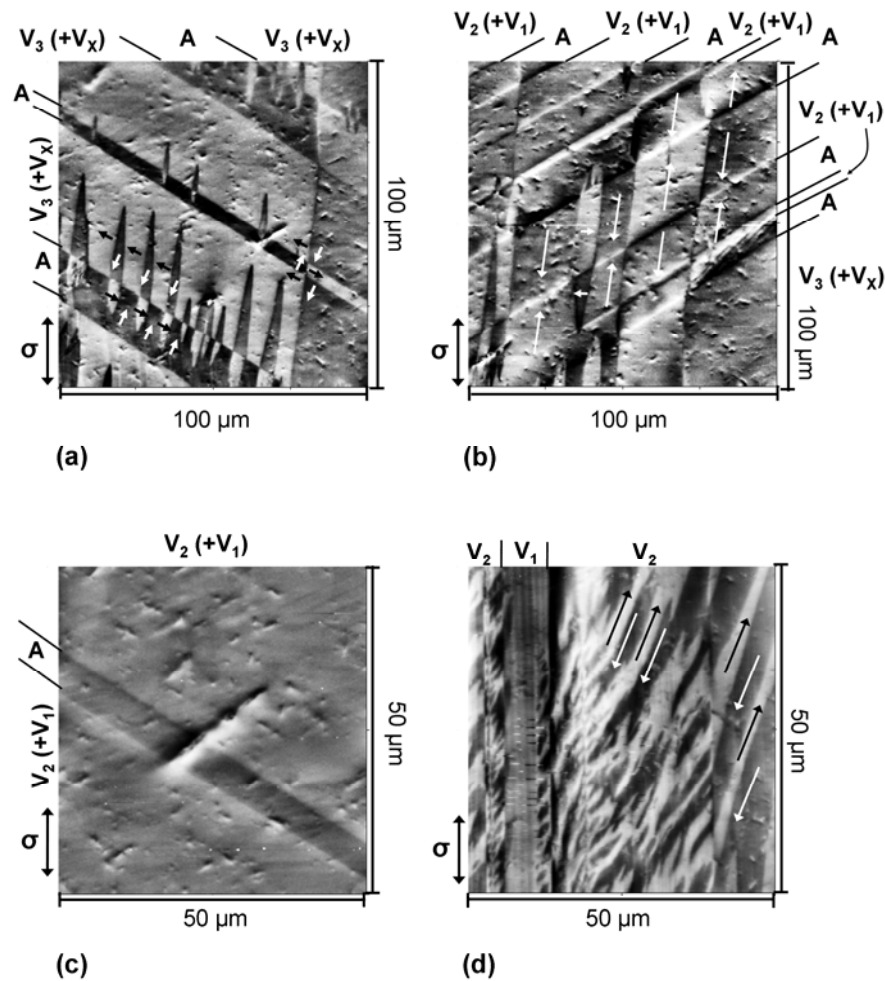


Abbildung 4.11: MFM-Bilder des Co-Ni-Ga-Einkristalls im trainierten Zustand:

(a) Zweiphasengebiet aus Austenit (A) und Martensit mit höherem Volumenanteil an Variante  $V_3$  bei 1 % Dehnung (unterer mittlerer Bereich in Abbildung 4.8 (c)), (b) Zweiphasengebiet aus Austenit (A) und verschiedenen Martensitnadeln mit den Variante  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  und  $V_x$  bei 1 % Dehnung (oberer linker Bereich in Abbildung 4.8 (b)), (c) fast vollständig umgewandelter Bereich aus Martensit mit höherem Volumenanteil an  $V_2$  bei 3 % Dehnung (linker Bereich in Abbildung 4.9 (a)) und (d) Bereich der Entzwillung mit Varianten  $V_1$  und  $V_2$  bei 3 % Dehnung (unterer linker Bereich in Abbildung 4.9 (c)). Die Pfeile auf den MFM-Bildern indizieren die Richtung der Magnetisierung innerhalb der magnetischen Domänen [64].

Dieses Tannenbaummuster ist jedoch nur im unteren mittleren Bereich der Mikrostruktur in Abbildung 4.10 (c) vorhanden. In allen anderen Bereichen sind  $180^\circ$  Domänenstrukturen ausgebildet. Abbildung 4.11 (b) zeigt diese beispielhaft für einen Bereich, in welchem Austenit und Martensit mit einem höheren Volumenanteil an  $V_2$

koexistieren. Die  $180^\circ$  Domänenwände erscheinen als feine weiße oder schwarze Linien und fallen mit den Phasengrenzen zusammen. Es sind keine inneren magnetischen Strukturen innerhalb des verzwilligten Martensits erkennbar. Daher besteht das im Ausgangszustand beobachtete 1 : 1 – Verhältnis zwischen den Zwillingslamellen und der magnetischen Domänenstruktur nach dem thermo-mechanischen Trainieren nicht mehr. Ein Grund hierfür kann eine unterschiedliche Morphologie des SIM im trainierten Zustand im Vergleich zum SIM im Ausgangszustand sein. Die Zwillingsvariante  $V_2$  dominiert nach dem Trainieren anstelle von  $V_1$  wie im Ausgangszustand, und das thermo-mechanische Trainieren kann weiterhin die Größe dieser Zwillingslamellen im Vergleich zum Ausgangszustand verändert haben, da das 1 : 1 – Verhältnis von der Größe der Zwillingslamellen abhängt [57]. Die Zwillingslamellen müssen eine bestimmte kritische Dicke überschreiten, um Mikro-Domänen auszubilden. Dieses Kriterium wird auch durch Elektronholographiestudien an einer Fe-Pd-Legierung verifiziert [13]. Da das 1 : 1 – Verhältnis im SIM des trainierten Zustandes nicht beobachtet wird, wird davon ausgegangen, dass die Breite der Zwillingslamellen kleiner ist als die kritische Größe.

Eine weitere Erhöhung der Dehnung bis auf 3 % führt zum Wachstum der Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  durch MR, so dass ein fast vollständig strukturell homogener Zustand im Kristall entsteht (siehe Abbildung 4.10). Dieser mikrostrukturelle Prozess hat zur Folge, dass sich eine magnetische Einzeldomänenstruktur ähnlich der der spannungsfreien Austenitphase entwickelt (Abbildung 4.11 (c)). Dies wird über die Wanderung und Eliminierung der  $90^\circ$ - und  $180^\circ$ - Domänenwände, welche bei 1 % Dehnung vorhanden sind (siehe Abbildung 4.11 (a) und (b)), erreicht.

Im Gegensatz hierzu, bilden sich aufgrund der Vergrößerung streifenförmige  $180^\circ$  Domänenstrukturen im Bereich der Entzwilligung der Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  (Abbildung 4.11 (d)). Die Domänengrenzen fallen wieder wie im Ausgangszustand mit den Zwillingsgrenzen zwischen den Varianten  $V_1$  und  $V_2$  zusammen. Diese magnetischen Domänenstrukturen sind aber ca. 10-fach größer als die Mikro-Domänen des SIM im Ausgangszustand. Die Magnetisierungsrichtung innerhalb der Zwillingsvariante  $V_2$  im rechten Bereich der MFM-Aufnahme liegt nahezu parallel zur Probenoberfläche, während im mittleren Bereich die Streifen nicht so gradlinig ausgebildet sind. Letzteres ist auf einen sehr kleinen lokalen Unterschied in der Orientierung innerhalb der Zwillingsvariante  $V_2$  zurückzuführen. Die Magnetisierungs-

richtung ändert sich an den Zwillingsgrenzen um ca.  $90^\circ$  und die Magnetisierung zeigt innerhalb der Zwillingsvariante  $V_1$  aus bzw. in die Probenoberfläche. Diese Art von Magnetstruktur ist charakteristisch für Mikrostrukturen bestehend aus alternierenden Zwillingen mit hoher magnetischer Anisotropie [57].

### 4.1.3 Homogenisiert

Abbildung 4.12 (a) zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Kurven einer [001]-orientierten und homogenisierten Co-Ni-Ga-Druckprobe (schwarze Kurve) im Vergleich zur Kurve im Ausgangszustand (graue Kurve).

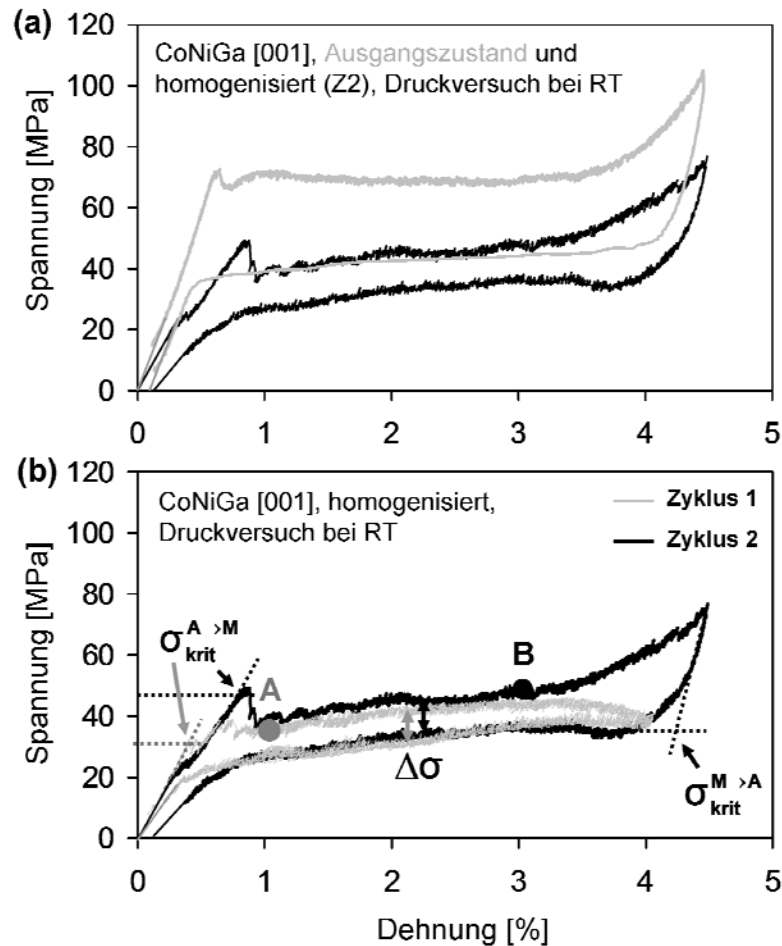


Abbildung 4.12: Pseudoelastisches Verhalten einer [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckprobe bei Raumtemperatur nach dem Homogenisieren (a) im Vergleich zum Verhalten im Ausgangszustand (graue Kurve) und (b) für Zyklus 1 (graue Kurve) und Zyklus 2

Die Unterschiede im pseudoelastischen Verhalten im Vergleich zum Ausgangszustand (Abbildung 4.12 (b)) sind noch ausgeprägter als nach dem thermo-mechanischen Trainieren (vgl. mit Abbildung 4.8). Nicht nur die kritische Spannung zur Bildung von spannungsinduziertem Martensit ( $\sigma_{krit}^{A \rightarrow M}$ ) und die Spannungshysterese ( $\Delta\sigma$ ) sind um ca. 20 MPa bzw. 15 MPa deutlich geringer, sondern auch die Steigung der Geraden im Bereich der elastischen Deformation des Austenits ist flacher. Der Grund hierfür liegt in einer Veränderung der Phasenzusammensetzung nach dem Homogenisieren bei der

Temperatur von 1150 °C. Die Ausscheidung der Kobalt-reicheren zweiten Phase beginnt erst ab Glühtemperaturen unterhalb von 1120 °C [62], so dass nach einem Homogenisieren bei höheren Temperaturen und anschließender Wasserabschreckung nur eine Phase (Austenit mit B2-Kristallstruktur) vorliegt. Die Festigkeitsabnahme nach dem Homogenisieren ist daher auf das Auflösen der Kobalt-reicheren Ausscheidungen, die im Ausgangszustand die Matrix verfestigt und deren Spannungsfelder die Austenitphase stabilisiert haben, zurückzuführen.

Weiterhin ist in Abbildung 4.12 (a) für die Kurve der homogenisierten Co-Ni-Ga-Druckprobe zu erkennen, dass die Spannung innerhalb des Plateaubereiches stetig bis zur elastischen Deformation des Martensits ansteigt und nicht wie im Ausgangszustand nahezu konstant bleibt. Die Wechselwirkungen zwischen den propagierenden Phasengrenzen sind daher im homogenisierten Zustand größer als im Ausgangszustand.

Allerdings unterscheidet sich das pseudoelastische Verhalten im homogenisierten Zustand sehr stark von Zyklus zu Zyklus. Abbildung 4.12 (b) zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Kurven einer [001]-orientierten und homogenisierten Co-Ni-Ga-Druckprobe für Zyklus 1 (graue Kurve) und Zyklus 2 (schwarze Kurve, gleiche Kurve wie in 4.12 (a)). Die kritische Spannung zur Bildung von spannungsinduziertem Martensit ( $\sigma_{\text{krit}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$ ) ist in Zyklus 1 um ca. 20 MPa geringer als in Zyklus 2. Der Plateaubereich in Zyklus 2 liegt jedoch nach einem Spannungsabfall nach Überschreiten von  $\sigma_{\text{krit}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$  auf fast gleichem Spannungsniveau wie der in Zyklus 1, und die eingeschlossene Spannungshysterese ( $\Delta\sigma$ ) ist in beiden Fällen auch ungefähr gleich groß. Ein weiterer wesentlicher Unterschied aber ist das pseudoelastische Verhalten bei hohen Dehnungen. Während die spannungsinduzierte Umwandlung in Zyklus 1 bei 4 % Dehnung wegen dem Fehlen eines elastischen Deformationsbereiches noch nicht abgeschlossen zu sein scheint, beträgt die maximale pseudoelastische Dehnung in Zyklus 2 ca. 3,5 %, und die Rücktransformation erfolgt nicht mehr vollständig (geringe Restdehnung). Die Abweichungen im pseudoelastischen Verhalten reflektieren eine unterschiedliche mikrostrukturelle Entwicklung in Zyklus 1 und Zyklus 2. Um diese Unterschiede aufzuzeigen, wurden die *in-situ* Untersuchungen bei Dehnung A (1 %) nach Zyklus 1 und bei Dehnung B (3 %) nach Zyklus 2 durchgeführt.

Abbildung 4.13 zeigt die Mikrostrukturen und die Orientierungen der sich gebildeten Martensitvarianten nach Zyklus 1 bei 1 % Dehnung.



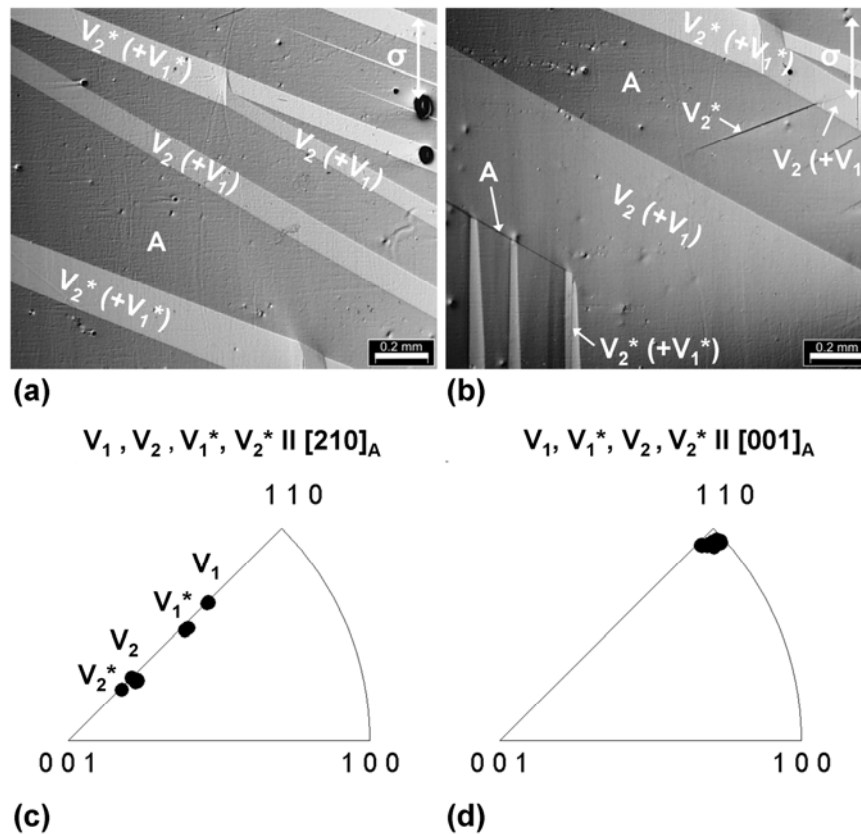
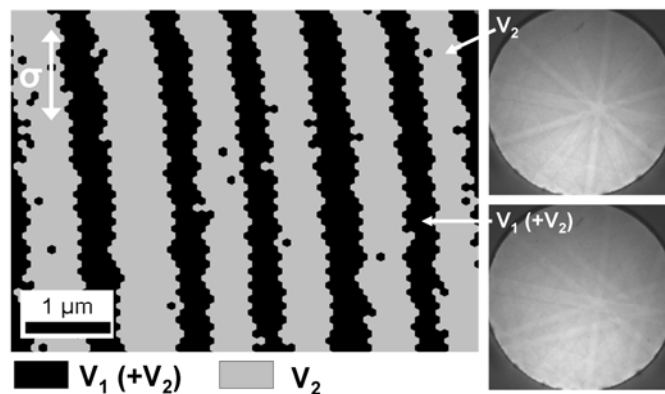


Abbildung 4.13: (a) und (b) Mikrostruktur bei 1 % Dehnung nach Zyklus 1 im homogenisierten Zustand der [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckproben, (c) und (d) Orientierungen der Martensitvarianten  $V_1, V_1^*, V_2$  und  $V_2^*$  in inversen Polfiguren senkrecht und parallel zur Belastungsrichtung

Die angepassten Varianten zu Beginn der spannungsinduzierten Umwandlung im trainierten Zustand sind nicht mehr vorhanden, sondern es bilden sich Martensitlamellen ähnlich wie im Ausgangszustand. Allerdings sind diese nicht wie im Ausgangszustand bei 1 % Dehnung (Abbildung 4.3 (a)) gleichmäßig und mit gleicher Ausrichtung über die Probe verteilt, sondern sie weisen unterschiedliche Breiten und Verzweigungen auf. Diese heterogenere Bildung der Martensitlamellen im Vergleich zum Ausgangszustand führt zum leichten Spannungsanstieg im Plateaubereich (Abbildung 4.12).

Es haben sich wie im Ausgangszustand ausschließlich Martensitvarianten mit  $[110]_M$  Orientierung gebildet, doch dominiert anstelle der Variante  $V_1$  die Variante  $V_2$  im homogenisierten Zustand bei 1 % Dehnung (nach Zyklus 1) (Abbildung 4.13). Zusätzlich zu diesen beiden miteinander verzwilligten Varianten hat sich ein weiteres Zwillingpaar mit geringer Misorientierung zu dem ersten in den verzweigten Martensitlamellen gebildet. Wegen der geringen Misorientierung zu den Varianten  $V_1$  und  $V_2$  werden diese als  $V_1^*$  und  $V_2^*$  bezeichnet. Die Variante  $V_2^*$  besitzt wie Variante

$V_2$  den größeren Volumenanteil, jedoch unterscheiden sich die Zwillingslamellenbreiten. Während in Bereichen mit den Varianten  $V_2^*$  und  $V_1^*$  die Zwillingsvariante  $V_1^*$  mit EBSD wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben nicht automatisch erfasst werden kann, haben sich die Größen der Zwillingslamellen in Bereichen mit  $V_2$  und  $V_1$  im Vergleich zum Ausgangszustand und zum trainierten Zustand infolge einer Vergrößerung so geändert, dass die Lamellenstruktur mittels EBSD fast auflösbar ist (Abbildung 4.14). Die Lamellenstruktur hat sich parallel zur Belastungsrichtung ausgebildet (leichter Drift der Probe während der EBSD-Messung).



**Abbildung 4.14: EBSD-Phasenbild in Martensitstruktur bestehend aus den Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  (links) und die dazugehörigen EBSPs (rechts)**

Die Zwillingslamellen der dominierenden Variante  $V_2$  sind so gewachsen, dass in diesen Bereichen jetzt hauptsächlich Einzel-EBSPs generiert werden (Abbildung 4.14 rechts oben). Überlagerte EBSPs werden nur noch in Bereichen der Zwillingslamelle  $V_1$  gebildet (Abbildung 4.14 rechts unten), d.h., dass der Volumenanteil der Zwillingslamelle  $V_1$  auch gestiegen ist, aber wegen der EBSP-Überlagerung noch wesentlich geringer ist als der von Variante  $V_2$  und die angezeigte Breite im EBSD-Phasenbild (Abbildung 4.14) zu groß ist. Daher wird die Variante  $V_2$  noch in Klammern zu Variante  $V_1$  dazu angegeben.

Die Volumenanteile der Zwillingsvarianten nach Zyklus 1 bei 1 % Dehnung änderten sich dagegen sehr drastisch im weiteren Verlauf der *in-situ* Untersuchungen. Abbildung 4.15 zeigt die Martensitvarianten, die sich nach Zyklus 2 bei 3% Dehnung in der Austenitmatrix gebildet haben. Es kommen die gleichen Martensitvarianten  $V_1$ ,  $V_1^*$ ,  $V_2$  und  $V_2^*$  wie nach Zyklus 1 vor, aber diesmal dominieren die Zwillingsvarianten  $V_1$  bzw.  $V_1^*$ . Die Lamellen der Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  sind nun mit EBSD

vollständig auflösbar, da in diesen Bereichen nur noch Einzel-EBSPs gebildet werden (Abbildung 4.15 (c)). In Martensitstrukturen mit den Zwillingsvarianten  $V_1^*$  und  $V_2^*$ , welche nach Zyklus 2 in der Probe überwiegen, sind die Lamellen nicht auflösbar. Jedoch hat in einem großen Bereich der Probe parallel zur Belastungsrichtung ME eingesetzt (Abbildung 4.15 (a) unterer Teil links und Abbildung 4.15 (b)), so dass aufgrund des steigenden Volumenanteils von  $V_2^*$  diese Variante auch mit EBSD automatisch erfasst wird (Abbildung 4.15 (d)). Der Bereich von ME ist sehr viel größer als nach dem thermo-mechanischem Trainieren (vergleiche mit Abbildung 4.10 (c)). Allerdings werden in diesem Bereich nur überlagerte EBSPs gebildet. Dementsprechend ändern sich nur lokal die Volumenanteile der beiden Zwillingsvarianten, und die Lamellenstruktur, welche im EBSD-Phasenbild in Abbildung 4.15 (d) dargestellt ist, gibt nicht die eigentliche Struktur wieder, sondern diese müsste viel feiner sein.

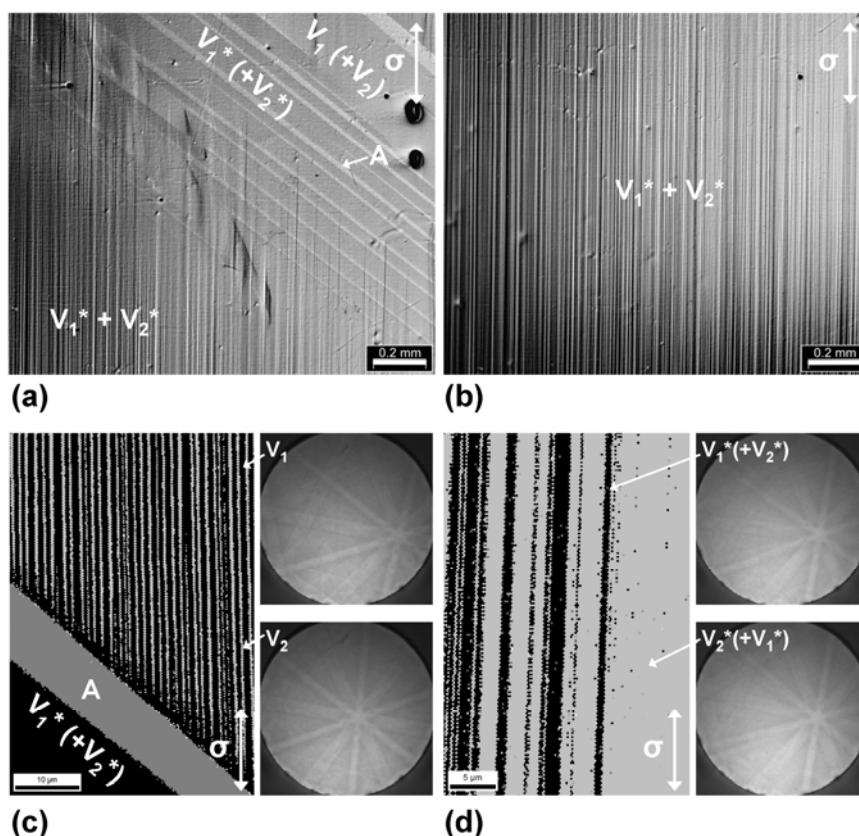


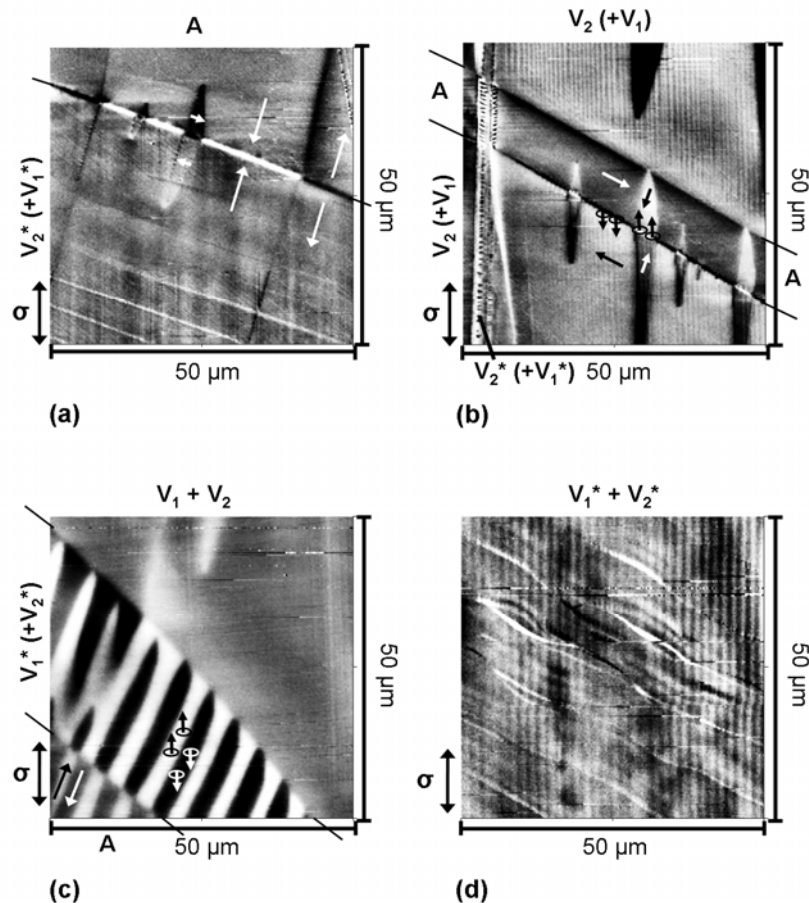
Abbildung 4.15: (a) und (b) Mikrostruktur bei 3 % Dehnung nach Zyklus 2 im homogenisierten Zustand der [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckproben, (c) und (d) EBSD-Phasenbilder in den Martensitstrukturen bestehend aus den Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  bzw.  $V_1^*$  und  $V_2^*$  und die jeweils dazugehörenden EBSPs

Das unterschiedliche pseudoelastische Verhalten in Zyklus 1 und 2 (Abbildung 4.12 (a)) ist folglich auf die unterschiedliche mikrostrukturelle Entwicklung der Volumenanteile der jeweils dominierenden Zwillingsvarianten zurückzuführen. Ursache hierfür kann die nach dem Homogenisieren erhöhte Leerstellendichte sein. Die Leerstellendichte steigt exponentiell mit Erhöhung der Temperatur an, so dass bei der Glüh Temperatur von 1150 °C eine wesentlich höhere Leerstellendichte als im Ausgangs- oder trainierten Zustand vorliegt. Diese erhöhte Leerstellendichte wird beim Abschreckvorgang eingefroren. Durch den Leerstellenüberschuss bei Raumtemperatur befindet sich die Probe nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und Diffusionsprozesse werden wesentlich erleichtert. Die für Diffusion notwendige Aktivierungsenergie wird über die Verformung der Probe zugeführt. Ein weiterer Grund für die unterschiedliche mikrostrukturelle Entwicklung können lokale Konzentrationsunterschiede, die durch das Auflösen der Kobalt-reicheren Ausscheidungen entstanden sein können, sein. Aufgrund der Diffusionsprozesse ändert sich die Matrix, so dass die mikrostrukturelle Entwicklung während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung von Zyklus zu Zyklus unterschiedlich verläuft. Um dies zu belegen, müsste ein Ausgleichglühen bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, welches die Probe wieder in einen thermodynamisch stabilen Zustand überführt. Jedoch würden sich bei dieser Ausgleichglühung wieder Kobalt-reichere Ausscheidungen bilden, die wiederum das pseudoelastische Verhalten und die mikrostrukturelle Entwicklung beeinflussen würden. Daher wären die *in-situ* Ergebnisse nach dem Homogenisieren und nach dem Ausgleichglühen nicht miteinander vergleichbar, und die erhöhte Leerstellendichte als Ursache für die unterschiedliche mikrostrukturelle Entwicklung kann somit nicht nachgewiesen werden.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass das Homogenisieren zu größeren Zwillingslamellen und zur Bildung eines weiteren Zwillingspaares, welches aber nur minimal zu dem ersten misorientiert ist, führt. Weiterhin ist der Bereich von ME größer und damit die Spannung zur Verschiebung der Zwillingsgrenzen kleiner im Vergleich zum thermo-mechanisch trainierten Zustand. Die Zwillingslamellen im Bereich von ME sind aber erheblich kleiner als nach dem Trainieren.

Die vorher genannten mikrostrukturellen Veränderungen beeinflussen nicht nur das pseudoelastische Verhalten, sondern auch die Magnetstruktur, welche nach Zyklus 1 bei 1 % Dehnung in Abbildung 4.16 (a) und (b) und nach Zyklus 2 bei 3 % Dehnung in

Abbildung 4.16 (c) und (d) dargestellt ist. Die MFM-Bilder bestätigen das Auflösen der Kobalt-reicheren Ausscheidungen, da die für diese Ausscheidungen typischen Erhebungen in MFM-Bildern, wie sie für den Ausgangs- und thermo-mechanisch trainierten Zustand zu sehen sind (Abbildung 4.4 und 4.11), fehlen.



**Abbildung 4.16: MFM-Bilder des Co-Ni-Ga-Einkristalls im homogenisierten Zustand:**

(a) und (b) Zweiphasengebiet aus Austenit (A) und Martensit mit höherem Volumenanteil an Variante  $V_2^*$  bzw.  $V_2$  bei 1 % Dehnung nach Zyklus 1 (jeweils unterer linker Bereich in Abbildung 4.12 (a) bzw. 4.12 (b)), (c) Zweiphasengebiet aus Austenit (A) und verschiedenen Martensitnadeln mit den Varianten  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_1^*$  und  $V_2^*$  bei 3 % Dehnung nach Zyklus 2 (mittlerer rechter Bereich in Abbildung 4.14 (a)), (d) Bereich der Entzwillung mit Varianten  $V_1^*$  und  $V_2^*$  bei 3 % Dehnung nach Zyklus 2 (mittlerer Bereich in Abbildung 4.14 (b)). Die Pfeile auf den MFM-Bildern indizieren die Richtung der Magnetisierung innerhalb der magnetischen Domänen.

Bei der Dehnung von 1 % nach Zyklus 1 haben sich ähnlich wie im thermo-mechanisch trainierten Zustand (siehe Abbildung 4.11 (b))  $180^\circ$  Domänenstrukturen ausgebildet und die Phasengrenzen fallen mit den Domänenwänden zusammen (Abbildung 4.16 (a) und (b)). Die Mikro-Domänen, welche im Ausgangszustand präsent waren, existieren somit

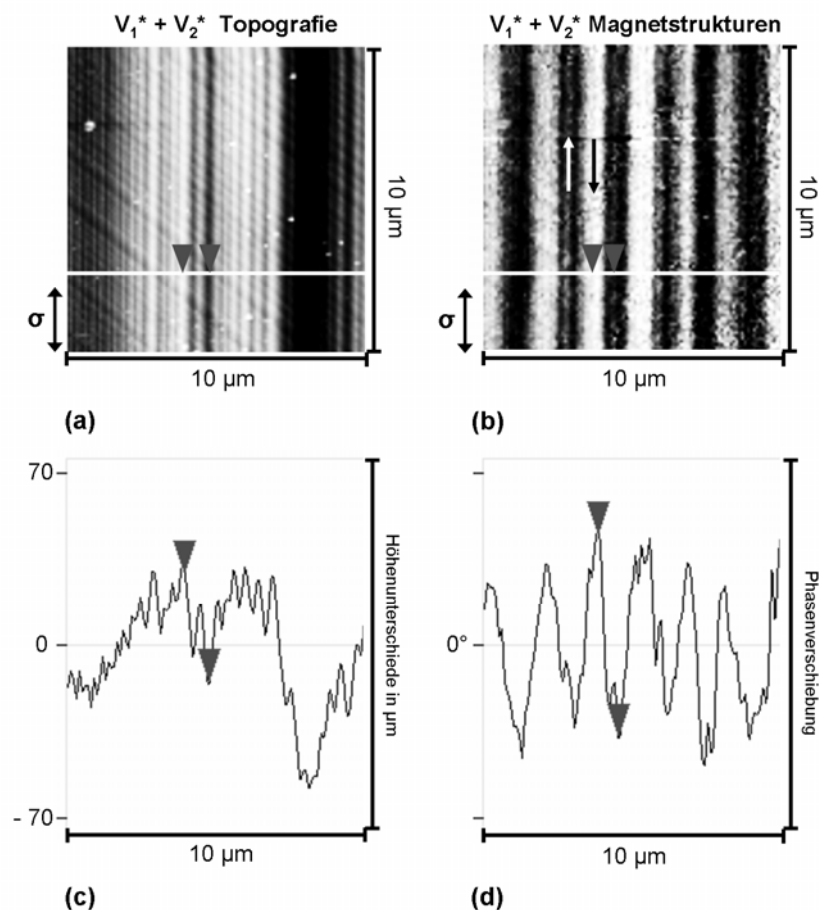
auch nicht im homogenisierten Zustand. Allerdings sind in Bereichen bestehend aus den Zwillingvarianten  $V_1$  und  $V_2$  feine linienförmige Domänenstrukturen parallel zur Belastungsrichtung erkennbar. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in diesen Bereichen die Zwillinglamellen größer sind (siehe Abbildung 4.14) und daher die kritische Größe zur Bildung von Mikro-Domänen erfüllt sein kann. Ein 1 : 1 – Verhältnis zwischen den Zwillinglamellen  $V_1$  und  $V_2$  und den linienförmigen Domänenstrukturen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, da die Domänenstrukturen nicht besser mit MFM auflösbar waren.

Die Änderung in der dominierenden Zwillingvariante von  $V_2$  bzw.  $V_2^*$  zu  $V_1$  bzw.  $V_1^*$  resultiert auch in einer Änderung der Magnetstruktur (Abbildung 4.16 (c) und (d)).

In Martensitstrukturen bestehend aus  $V_1$  und  $V_2$  liegen große, dem Einzeldomänenzustand ähnliche magnetische Strukturen vor (Abbildung 4.16 oberer Bereich), obwohl die Zwillinglamellen noch größer sind als bei Dehnung 1 nach Zyklus 1 (vgl. Abbildung 4.14 mit Abbildung 4.15 (c)). Die Größe der Zwillinglamellen ist damit nicht das einzige Kriterium zur Bildung von Mikro-Domänen mit 1 : 1 – Verhältnis zu den Zwillinglamellen. Ein weiteres Kriterium kann die Wachstumsrichtung der Zwillinglamellen, angegeben durch den Winkel, welcher zwischen Belastungsrichtung und den gebildeten Zwillinglamellen eingeschlossen wird, sein. Die Zwillinglamellen bestehend aus  $V_1$  und  $V_2$  sind im Ausgangszustand im Winkel von ca.  $115^\circ$  zur Belastungsrichtung gewachsen (siehe Abbildung 4.6), während diese im homogenisierten Zustand nahezu parallel zur Belastungsrichtung ausgerichtet sind.

Im Gegensatz hierzu liegen in fein verzwilligten Martensitstrukturen aus  $V_1^*$  und  $V_2^*$ , in denen  $V_2^*$  wegen des zu geringen Volumenanteils mit EBSD nicht automatisch erfasst werden kann, nun große streifenförmige  $180^\circ$  Domänenstrukturen mit keiner Relation zu den Zwillinglamellen vor (Abbildung 4.16 (c) unterer Bereich). Diese ausgeprägten Domänenstrukturen beeinflussen auch die Magnetstruktur der Austenitphase. An der Phasengrenze zwischen Martensit und Austenit ändert sich der Magnetfluss um  $90^\circ$ , so dass in der Austenitphase auch streifenförmige Domänenstrukturen anstelle einer Einzeldomäne wie im spannungsfreien Zustand vorliegen. Die magneto-elastische Kopplung zwischen den beiden Phasen ist somit groß, und es könnte wie im Ausgangszustand eine Vorstufenphase in noch nicht umgewandelten Bereichen existieren.

Die große streifenförmige  $180^\circ$  Domänenstruktur ändert sich aber im Bereich der Entzwillung von  $V_1^*$  und  $V_2^*$  (Abbildung 4.16 (d)). Dort haben sich parallel zur Belastungsrichtung linienförmige Domänenstrukturen ähnlich wie bei 1 % Dehnung nach Zyklus 1 in Martensitstrukturen mit  $V_1$  und  $V_2$  (siehe Abbildung 4.16 (b)) ausgebildet. Diese Strukturen sind aber größer als die nach Zyklus 1 und daher auch besser mit MFM auflösbar (Abbildung 4.17). In Abbildung 4.17 (a) ist die Topografie resultierend aus den Zwillingslamellen und in Abbildung 4.17 (c) ein Schnitt entlang der weißen Linie in (a) dargestellt. Die Lamellenstrukturen sind größtenteils deutlich kleiner als  $0,5 \mu\text{m}$  und die Aufnahmen bestätigen, dass die mit EBSD ermittelte Breite (siehe Abbildung 4.15 (b)) nicht richtig erfasst wurde.



**Abbildung 4.17:** (a) Topografie der Zwillingslamellen  $V_1^*$  und  $V_2^*$  im Bereich der Entzwillung bei 3 % Dehnung nach Zyklus 2 (mittlerer Bereich in Abbildung 4.14 (b)) und (b) dazugehörige magnetische Domänenstruktur, (c) und (d) Schnitte entlang der Linien in 4.16 (a) und (b)

Die dazugehörigen linienförmigen magnetischen Domänenstrukturen zeigt Abbildung 4.15 (b). Diese weisen allerdings nicht die gleiche Breite wie die Zwillingslamellen in (a) auf, und es besteht somit kein 1 : 1 Verhältnis zwischen Zwillings- und magnetischer Domänenstruktur. Der Schnitt entlang der gleichen Stelle wie der in Abbildung 4.15 (a) hebt dies nochmals eindeutig hervor. Es scheint, als ob mehrere benachbarte Zwillingslamellen eine linienförmige magnetische Domäne bilden. Der Wechsel der Magnetisierungsrichtung könnte mit dem Wechsel der Volumenanteile zusammenhängen, d.h., dass Bereiche, in denen  $V_1^*$  dominiert, eine andere Magnetisierung aufweisen als Bereiche, in denen  $V_2^*$  dominiert.



#### 4.1.4 Gealtert

Abbildung 4.18 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommene Spannungs-Dehnungs-Kurve einer [001]-orientierten und unter Spannung gealterten Co-Ni-Ga-Druckprobe (schwarze Kurve) im Vergleich zur Kurve im Ausgangszustand (hellgraue Kurve) und homogenisierten Zustand (Zyklus 2) (graue Kurve).

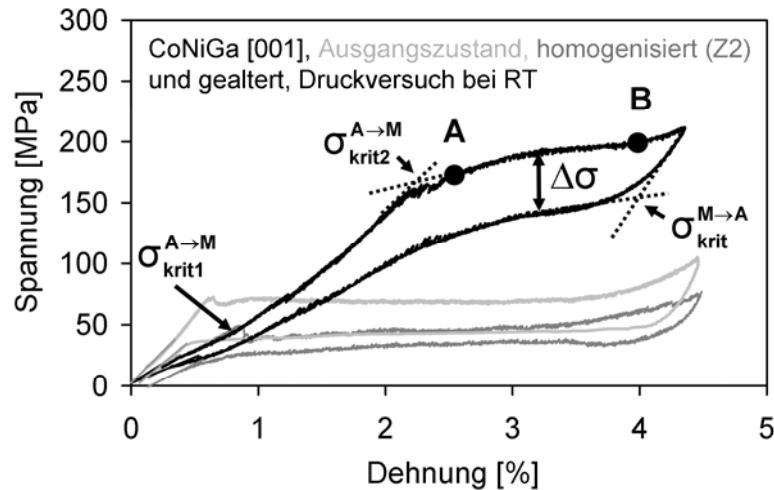


Abbildung 4.18: Pseudoelastisches Verhalten einer [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckprobe bei Raumtemperatur nach dem Altern unter Spannung (schwarze Kurve) im Vergleich zum Verhalten im Ausgangszustand (hellgraue Kurve) und homogenisierten Zustand (nach Zyklus 2, graue Kurve)

Das pseudoelastische Verhalten nach dem Altern unter Spannung unterscheidet sich stark von den anderen beiden Zuständen. Die Kurve der unter Spannung gealterten Druckprobe weist zwei kritische Spannungen vor Erreichen des Plateaubereiches auf. Zunächst ändert sich die Steigung des elastischen Bereiches bei der kritischen Spannung  $\sigma_{krit1}^{A \rightarrow M}$ . Diese Spannung hat ungefähr den gleichen Wert wie die kritische Spannung zur Bildung von SIM im homogenisierten Zustand, jedoch schließt sich an diese Spannung kein Plateaubereich an, sondern die Spannung steigt weiter an bis die zweite kritische Spannung  $\sigma_{krit2}^{A \rightarrow M}$  erreicht wird. Dieser Spannungsverlauf lässt darauf schließen, dass sich bei der ersten kritischen Spannung bereits Martensitstrukturen gebildet haben, aber dass zum Wachstum dieser Martensitstrukturen eine weitere Spannungserhöhung bis zur zweiten kritischen Spannung notwendig ist. Diese Spannung ist um ca. 100 MPa bzw. um ca. 120 MPa größer als die kritische Spannung zur Bildung von SIM im Ausgangszustand bzw. homogenisiertem Zustand. Die Ursache für diesen Spannungs-

anstieg kann auf die Bildung von gerichteten Ausscheidungen während des Alterns unter Spannung zurückgeführt werden. Diese stabilisieren die Austenitmatrix wesentlich stärker im Vergleich zum Ausgangszustand und erschweren die Bildung und das Wachstum von SIM. Weiterhin ist die Wechselwirkung zwischen den Phasengrenzen von Austenit und Martensit sowie zwischen den Martensitstrukturen untereinander noch größer als nach dem Homogenisieren, da die Spannung innerhalb des Plateaubereiches stärker ansteigt und die eingeschlossene Hysterese breiter ist.

Um die Veränderungen in der Mikro- und Magnetstruktur aufzunehmen, wurden wiederum *in-situ* Versuche bei zwei unterschiedlichen Dehnungen durchgeführt. Die gewählten Dehnungen betragen im Gegensatz zu den anderen untersuchten Zuständen in diesem Fall 2,5 % und 4 % (siehe Punkte A und B auf der schwarzen Kurve in Abbildung 4.18). Diese Erhöhung der Dehnungsniveaus wurde vorgenommen, damit diese wie in den vorher durchgeführten *in-situ* Versuche im Anfangs- bzw. Endbereich des Plateaus liegen.

Die Mikrostruktur bei der Dehnung von 2,5 % ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Mikrostruktur ist sehr inhomogen und die Druckprobe lässt sich in zwei verschiedene Bereiche einteilen. Im Bereich 1 (linker Teil in Abbildung 4.19 (a)) ist die Matrix fast vollständig in Martensit (M) umgewandelt und nur unten links ist noch lamellenförmiger Restaustenit (A) vorhanden. Dagegen sind im Bereich 2 (rechter Teil in Abbildung 4.19 (a)) lamellenförmige Martensitstrukturen mit unterschiedlicher Ausrichtung und teilweiser Verzweigung in die Austenitmatrix gewachsen. Diese sehr heterogene Mikrostruktur spiegelt sich in dem sehr starken Spannungsanstieg bis zum Erreichen des Plateaubereiches wieder.

Es haben sich wieder wie im homogenisiertem Zustand die Zwillingspaare  $V_1$  und  $V_2$  bzw.  $V_1^*$  und  $V_2^*$  mit [110]-Orientierung zur Belastungsrichtung gebildet (Abbildung 4.19 (b) und (c)).

Die Martensitmatrix des Bereiches 1 besteht aus den Zwillingvarianten  $V_1$  und  $V_2$ , wobei die Variante  $V_1$  den größeren Volumenanteil besitzt (Abbildung 4.19 (b)). Die Lamellenstruktur mit paralleler Ausrichtung zur Belastungsrichtung ist mit EBSD nicht vollständig auflösbar, da ähnlich wie im homogenisierten Zustand nach Zyklus 1 (siehe Abbildung 4.14) in Bereichen mit Variante  $V_2$  nur überlagerte EBSPs generiert werden. Die unterschiedlichen Martensitstrukturen in der Austenitmatrix in Bereich 2 sind feiner

verzwillingt (Abbildung 4.19 (c)). Die zur jeweils dominierenden Zwillingsvariante dazugehörige Variante wird mit EBSD nicht erfasst und die Lamellenstruktur ist somit nicht auflösbar.

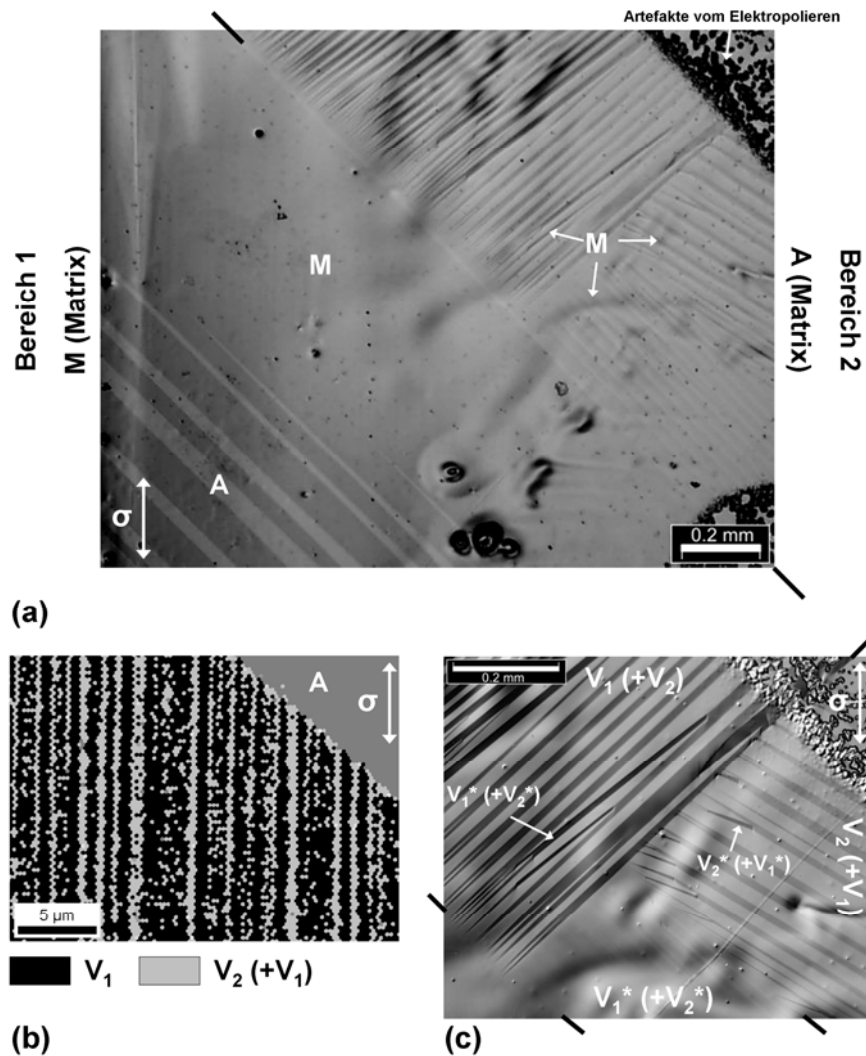
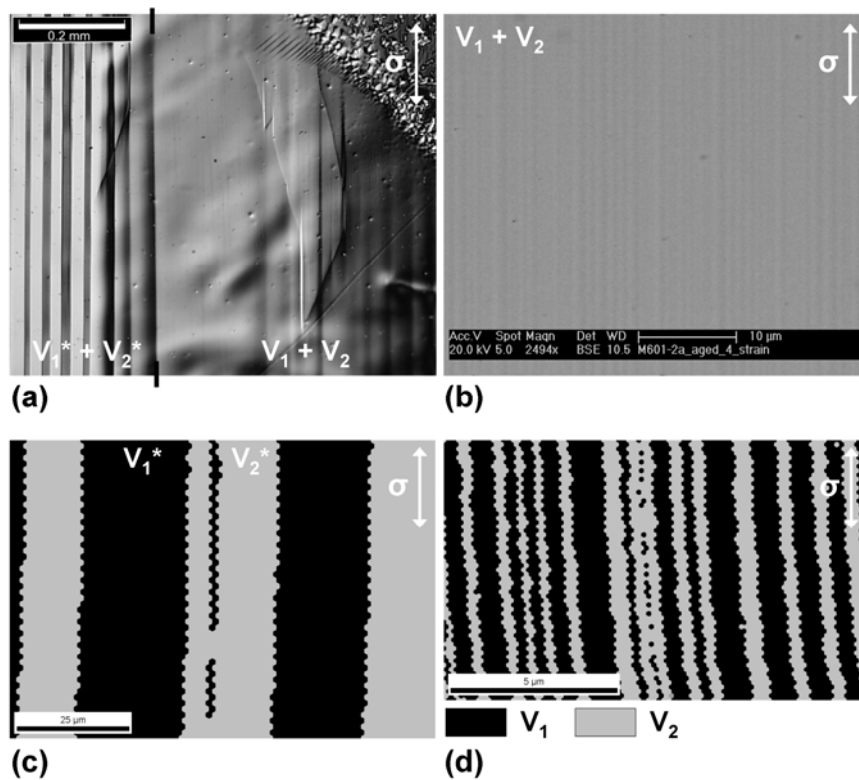


Abbildung 4.19: (a) heterogene Mikrostruktur nach dem Altern unter Spannung bestehend aus einem Bereich 1 mit martensitischer und Bereich 2 mit austenitischer Matrix bei der Dehnung von 2,5 %, (b) Lamellenstruktur der Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  im Bereich 1 und (c) Zwillingsvarianten  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_1^*$  und  $V_2^*$  in den unterschiedlichen Martensitstrukturen in Bereich 2

Die Entwicklung der Mikrostruktur nach Erhöhung der Dehnung auf 4 % ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Die Druckprobe ist bei dieser Dehnung bereits vollständig umgewandelt und die Mikrostruktur weist eine homogenere Struktur als bei der Dehnung von 2,5 % auf. Ausgehend von Bereich 1 bei 2,5 % Dehnung (Abbildung 4.19 linker Teil) sind die Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  über MR gewachsen und haben dadurch vollständig die unterschiedlich ausgerichteten Martensitstrukturen aus Bereich

2 (Abbildung 4.19 rechter Teil) eliminiert. Die Dehnung nach Überschreiten der zweiten kritischen Spannung  $\sigma_{\text{krit}2}^{A \rightarrow M}$  (Abbildung 4.18) und der plateauähnliche Bereich resultiert daher hauptsächlich aus MR.

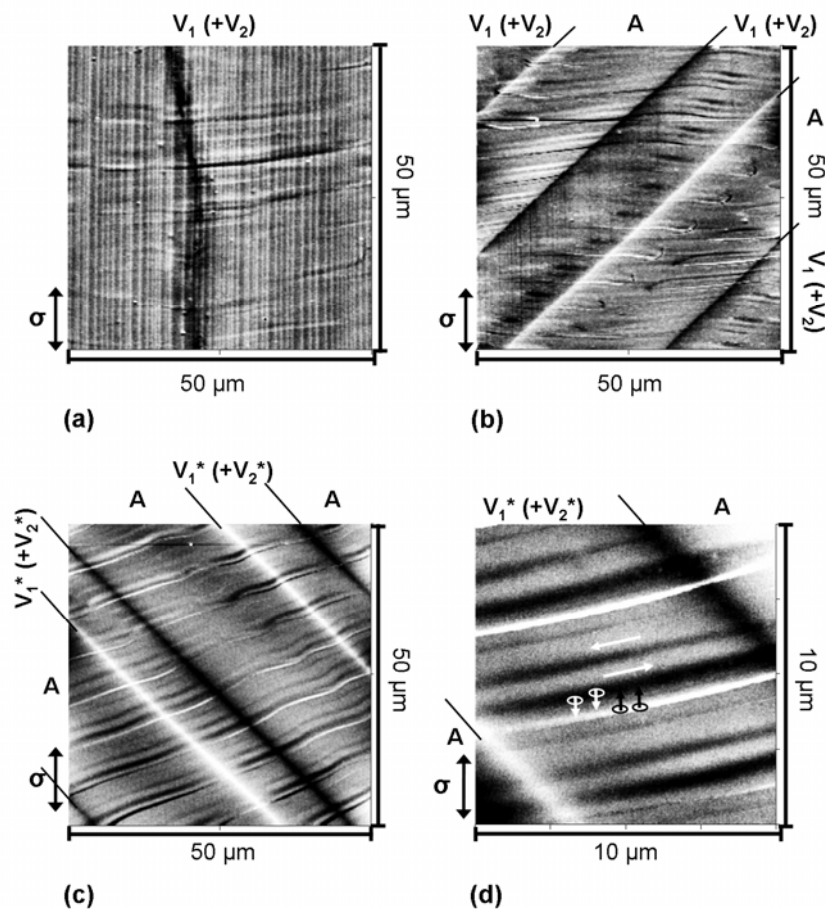
Parallel zu MR haben sich die Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  über ME vergrößert, so dass die Zwillingslamellen nun vollständig mit EBSD auflösbar sind (vergleiche Abbildung 4.20 (b) und (d) mit Abbildung 4.19 (b)). Die Zwillingsvariante  $V_1$  besitzt aber immer noch den größeren Volumenanteil als Variante  $V_2$ . Die Entzwilligung von  $V_1$  und  $V_2$  ist im vorherigen Bereich 2 weiter fortgeschritten als im Bereich 1, da dort die Zwillingslamellen schon um wenige Mikrometer breiter sind.



**Abbildung 4.20:** (a) resultierende Mikrostruktur nach Erhöhung der Dehnung auf 4 % im gealterten Zustand im Bereich 2 (gleiche Stelle wie in Abbildung 4.18 (c)), (b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Lamellenstruktur der Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  (Bereich 1 in Abbildung 4.18 (a)), (c) und (d) EBSD-Phasenbilder der Zwillingslamellen von  $V_1^*$  und  $V_2^*$  bzw.  $V_1$  und  $V_2$  aufgenommen im linken bzw. rechten Teil von Abbildung 4.19 (a)

Zusätzlich zu dieser Entzwilligung haben sich große Lamellenstrukturen mit Breiten von einigen Mikrometern bestehend aus den Zwillingsvarianten  $V_1^*$  und  $V_2^*$  parallel zur Belastungsrichtung gebildet (Abbildung 4.20 (a) und (c)). In diesem Bereich scheinen beide Zwillingsvarianten den gleichen Volumenanteil zu haben.

Die Magnetstrukturen, welche sich in den beiden Bereichen bei der Dehnung von 2,5 % ausgebildet haben, sind in Abbildung 4.21 dargestellt. In der martensitischen Matrix - bestehend aus den Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  - in Bereich 1 sind ähnlich wie im homogenisierten Zustand (siehe Abbildung 4.16 (b) und (d)) magnetische Domänenlinien parallel zur Belastungsrichtung erkennbar (Abbildung 4.21 (a)). Allerdings wird auch hier angenommen, dass, wie im homogenisiertem Zustand (Abbildung 4.18) kein 1 : 1 – Verhältnis zwischen Zwillingslamellen und Domänenlinien besteht.



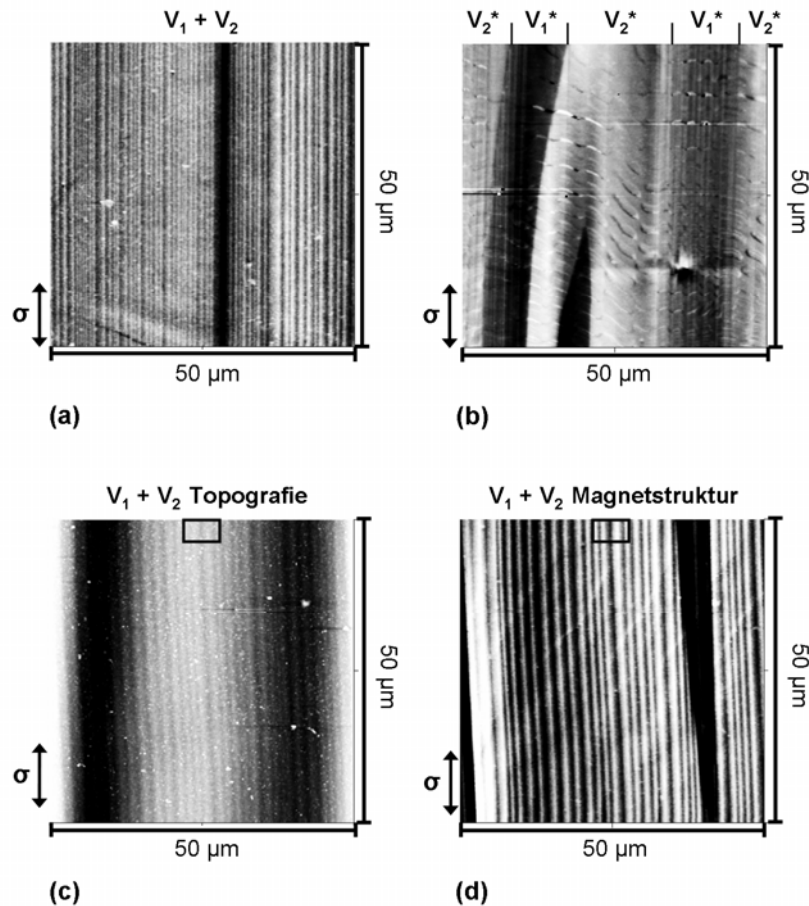
**Abbildung 4.21: Magnetstrukturen bei 2,5 % Dehnung im unter Spannung gealtertem Zustand (a) im Bereich 1 (Abbildung 4.18 (a) linker Teil) und (b) bis (c) im Bereich 3 (Abbildung 4.18 (a) rechter Teil), (d) Vergrößerter Bereich aus (c)**

Im Gegensatz zu Bereich 1 haben sich im Bereich 2 Mikro-Domänenstrukturen gebildet (Abbildung 4.21 (b) bis (d)). Diese verlaufen wie im Ausgangszustand auch durch Bereiche mit Restaustenit, und es besteht somit eine magneto-elastische Kopplung zwischen den Martensitstrukturen und einer der austenitischen Phase sehr ähnlichen

Vorstufenphase. Allerdings weisen diese magnetischen Mikro-Domänen eine andere Struktur auf als die im Ausgangszustand (vgl. mit Abbildung 4.4 (b) – (d)). Die linienförmigen Domänenstrukturen, die sich je nach Martensitstruktur mit verschiedenen Winkeln quer zur Belastungsrichtung ausgebildet haben, besitzen keine erkennbaren inneren Strukturen. Jedoch ist auch hier ein 1 : 1 – Verhältnis zwischen Zwillingslamellen und Domänenlinien erkennbar, welches im Folgenden anhand von Abbildung 4.21 (d) erläutert wird. Bereiche mit einer Magnetisierung, welche in der Probenoberfläche liegt, weisen einen höheren Volumenanteil auf (hellgraue Linien). Diese werden daher der dominierenden Zwillingsvariante zugeordnet. An der Zwillingsgrenze wechselt die Magnetisierungsrichtung um  $90^\circ$ , so dass die Magnetisierung aus der oder in die Probenoberfläche gerichtet ist. Dies resultiert in den weißen oder schwarzen Linien im MFM-Bild, die der zweiten Zwillingsvariante zugeordnet werden. Der Wechsel in der Magnetisierungsrichtung um  $90^\circ$  ist charakteristisch für Zwillingsstrukturen [57]. Diese MFM-Ergebnisse bestätigen auch, dass die Ausrichtung der Zwillingslamellen zur Belastungsrichtung eine Rolle bei der Bildung von Mikro-Domänen spielt, da die Domänenlinien wie im Ausgangszustand nicht parallel zur Belastungsrichtung verlaufen.

Die Magnetstrukturen, die nach der Erhöhung der Dehnung auf 4 % vorliegen, zeigt Abbildung 4.22. Im ehemaligen Bereich 1 - bestehend aus den Zwillingslamellen  $V_1$  und  $V_2$  - ist weiterhin die linienförmige Domänenstruktur parallel zur Belastungsrichtung vorhanden (vgl. Abbildung 4.21 (a) und Abbildung 4.22 (a)).

Da bei 4 % Dehnung der ehemalige Bereich 2 nun auch aus den parallel zur Belastungsrichtung ausgerichteten Zwillingslamellen  $V_1$  und  $V_2$  besteht, liegt hier ebenfalls die linienförmige Struktur vor, deren Linien aber wegen der größeren Breite der Zwillingslamellen in diesem Bereich dementsprechend auch breiter sind (Abbildung 4.22 (d)). Zur Klärung des 1 : 1 – Verhältnisses in diesem Bereich wird die Magnetstruktur mit der dazugehörenden Topografie verglichen. Die Topografie in Abbildung 4.22 (c) gibt die Lamellenstruktur der Varianten  $V_1$  und  $V_2$  wider, welche ein direktes Verhältnis zur linienförmigen Domänenstruktur in Abbildung 4.22 (d) hat (vgl. z.B. die Strukturen in den Rechtecken beider Abbildungen). Folglich liegt ein 1 : 1 – Verhältnis vor. Die Magnetisierungsrichtung von Zwillingslamelle zu Zwillingslamelle wechselt jedoch um  $180^\circ$  und nicht wie für alternierende Zwillingslamellen typisch um  $90^\circ$ .



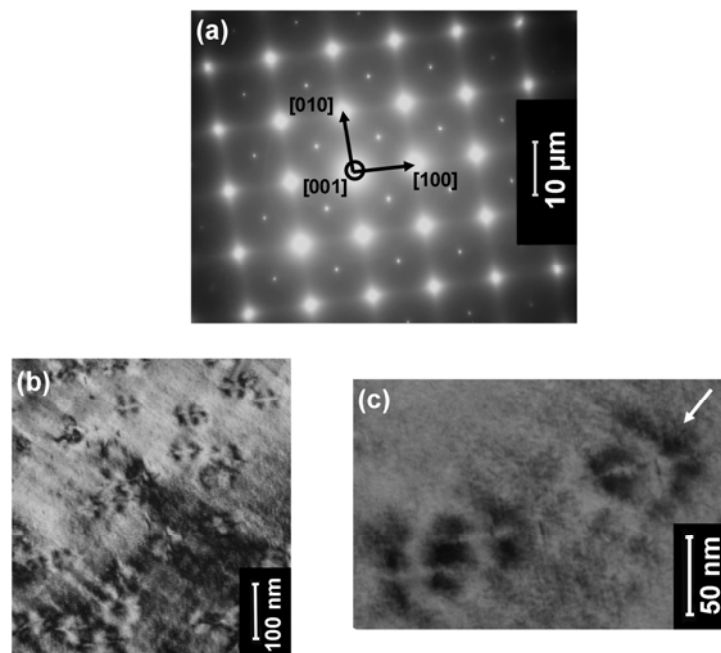
**Abbildung 4.22: Magnetstrukturen bei 4 % Dehnung im unter Spannung gealtertem Zustand: (a) im ehemaligen Bereich 1 bestehend aus den Zwillingenvarianten  $V_1$  und  $V_2$  (Abbildung 4.18 (a) linker Teil), (b) im Bereich der großen Lamellenstrukturen aus  $V_1^*$  und  $V_2^*$  (Abbildung 4.19 (a) linke Seite), (c) Topografie der Zwillinglamellen aus  $V_1$  und  $V_2$  (Abbildung 4.19 (a) rechte Seite) und (d) dazugehörige Magnetstruktur im ehemaligen Bereich 2**

Zusätzlich zu den feinen Lamellenstrukturen bestehend aus den Varianten  $V_1$  und  $V_2$  haben sich bei 4 % Dehnung auch große Zwillinglamellen aus  $V_1^*$  und  $V_2^*$  gebildet. Die dazugehörige Magnetstruktur ist in Abbildung 4.22 (b) abgebildet. In diesem Bereich sind nicht wie im Bereich der Entzwilligung im thermo-mechanisch trainierten Zustand große streifenförmige  $180^\circ$  Domänenstrukturen (Abbildung 4.11 (d)), sondern große Strukturen mit kleinen unregelmäßig angeordneten Domänenlinien vorhanden. Ein 1 : 1 – Verhältnis zwischen der Lamellen- und Magnetstruktur kann in diesem Bereich nicht festgestellt werden.

Bei allen MFM-Bildern des gealterten Zustandes (Abbildung 4.21 und 4.22) sind keine Erhebungen wie in den MFM-Bildern des Ausgangs- und thermo-mechanisch trainierten Zustandes (Abbildung 4.4 und 4.11), welche auf das Vorhandensein von

Ausscheidungen in der Matrix schließen lassen, zu sehen. Da aber eine sehr starke Verfestigung der Austenitmatrix beobachtet worden ist (Abbildung 4.18), müssten Ausscheidungen in der Matrix vorhanden sein. Daher ist anzunehmen, dass diese Ausscheidungen entweder sehr klein oder wegen einer anderen Zusammensetzung nicht mehr ferromagnetisch sind und demzufolge nicht mit MFM erfasst werden können.

Zur Überprüfung, ob sich während des Alterns unter Spannung Ausscheidungen gebildet haben, sind nach der *in-situ* Versuchsreihe transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Aufspaltung der Punkte im Beugungsbild weist auf geordnete Ausscheidungen, die eine hohe Kohärenz zur Matrix besitzen, hin (in Abbildung 4.23 (a) nicht zu erkennen).



**Abbildung 4.23: (a) Beugungsbild der Matrix, (b) TEM-Dunkel- und (c) TEM-Hellfeldaufnahme der schmetterlingsförmigen Spannungsfelder der Ausscheidungen in der Matrix**

Charakteristisch für kleine kohärente Ausscheidungen ist die Bildung von Spannungsfeldern in der Matrix [72]. Quadratische Ausscheidungen z.B. zeigen einen sogenannten Kaffeebohnen-Kontrast mit einem kugelförmigen Spannungsfeld um eine kontrastlose Linie. Die Form der Spannungsfelder ist abhängig von der Form und Größe der kohärenten Ausscheidungen. In diesem Fall haben die Spannungsfelder um die Ausscheidungen die Form eines Schmetterlings, was auf nadelförmige Ausscheidungen



hinweist (Abbildung 4.23 (b) und (c)). Diese sind kleiner als 50 nm in der Länge und aufgrund dieser Ausmaßen mittels MFM bei den untersuchten Auflösungen nicht erfassbar.

Die Ausscheidungen bilden sich bevorzugt auf den (100)-Flächen. Es gibt nur sehr wenige Ausscheidungen, die sich senkrecht dazu formiert haben (in Abbildung 4.23 (c) durch einen Pfeil gekennzeichnet). Daher kann angenommen werden, dass das Altern unter Spannung zur Auswahl einer bestimmten Ausscheidungsvariante führte. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass andere Ausscheidungsvarianten aufgrund ihrer Orientierung nicht in den TEM-Aufnahmen sichtbar sind. Die Verfestigung der Austenitmatrix und der erhöhte Spannungsanstieg zum Wachstum von spannungsinduziertem Martensit sind jedoch eindeutig auf die Bildung der kohärenten Ausscheidungen zurückzuführen.

Ähnliche Beobachtungen sind für Co-20Ni-30Ga (at.%)-Bänder von Dai *et al.* gemacht worden [73]. Nach einer Glühung bei einer Temperatur von 400 °C für 14 Tage ist die thermoelastische martensitische Umwandlung unterdrückt worden. TEM-Untersuchungen zeigten viele nadelförmige Ausscheidungen mit Längen um 100 nm, welche kohärent und mit höherer Ordnung in [110]-Richtung in die Matrix eingebettet waren. Diese kohärenten nadelförmigen Ausscheidungen führten zu einem sehr starken Verfestigungseffekt der Gitterstruktur, so dass die thermoelastische martensitische Umwandlung unterbunden wurde. Erst nach einer Nachbehandlung bei höheren Temperaturen ab 600 °C setzte die thermoelastische martensitische Umwandlung wieder ein, da sich anstelle der kohärenten nadelförmigen Ausscheidungen inkohärente Kobalt-reichere Ausscheidungen ( $\gamma$ -Ausscheidungen) gebildet haben, die eine Abnahme der Verfestigung bewirkten.

In einer anderen Veröffentlichung wurde von einer Verschiebung der Umwandlungstemperaturen zu tieferen Temperaturen durch eine Alterung bei 300 °C für eine Stunde für eine Co-22,5Ni-30Ga-Legierung berichtet [18]. Dies wurde auf die Bildung von kleinen Teilchen mit einem Durchmesser von 10 - 30 nm zurückgeführt. Diese Teilchen wurden als  $\omega$ -Phase identifiziert, die in krz Legierungssystemen vorkommen kann. Die  $\gamma$ -Ausscheidungen traten erst bei Temperaturen ab 600 °C auf.

Daher wird im Falle der unter Spannung gealterten Co-Ni-Ga-Druckproben angenommen, dass es sich bei den gebildeten Ausscheidungen mit Größenordnungen im Nanobereich ebenfalls um die  $\omega$ -Phase handelt. Die spannungsinduzierte martensitische

Umwandlung infolge der kohärenten nadelförmigen Ausscheidungen ist nicht unterbunden, sondern zu wesentlich höheren Spannungsniveaus verschoben worden. Dies kann damit erklärt werden, dass diese Ausscheidungen mehr als die Hälfte kleiner sind als die in [73] beschriebenen und auch nur eine Ausscheidungsvariante bevorzugt unter der Spannung gebildet worden ist. Weiterhin kann nach [18] und [73] gefolgert werden, dass im Ausgangs- und thermo-mechanisch trainierten Zustand  $\gamma$ -Ausscheidungen in der Matrix vorliegen. Diese sind mit einer wesentlich höheren Inkohärenz als die  $\omega$ -Phase in die Matrix eingebettet und verfestigen daher die Austenitmatrix nicht so sehr wie die kohärenten Ausscheidungen nach dem Altern unter Spannung.

## 4.2 Auswertung der *in-situ* Versuche für das Legierungssystem Ni-Fe-Ga

Da die Eigenschaften des Legierungssystems Ni-Fe-Ga für magnetische Formgedächtnislegierungen im Vergleich zu Co-Ni-Ga-Legierungen aussichtsreicher sind (z.B. die Bildung von modulierten Martensitstrukturen mit hoher magnetischer Anisotropie), konzentrierten sich die *in-situ* Versuche bei diesem Legierungssystem nur auf den Ausgangszustand. Allerdings wurden zwei verschiedene Orientierungen untersucht. Die Ergebnisse werden zunächst in Kapitel 4.2.1 für die [100]-orientierten Proben und anschließend in Kapitel 4.2.2 für die [123]-orientierten Proben in der gleichen Weise wie die Ergebnisse für das Legierungssystem Co-Ni-Ga (Kapitel 4.1) ausgewertet. Für die [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckproben waren neben den TEM-Untersuchungen noch weitere Versuche, die im Anschluss an die Auswertung der magnetomikrostrukturellen Kopplung näher beschrieben und diskutiert werden, notwendig.

### 4.2.1 [100] Orientierung

Abbildung 4.24 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommene Spannungs-Dehnungs-Kurve einer [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe im Ausgangszustand.

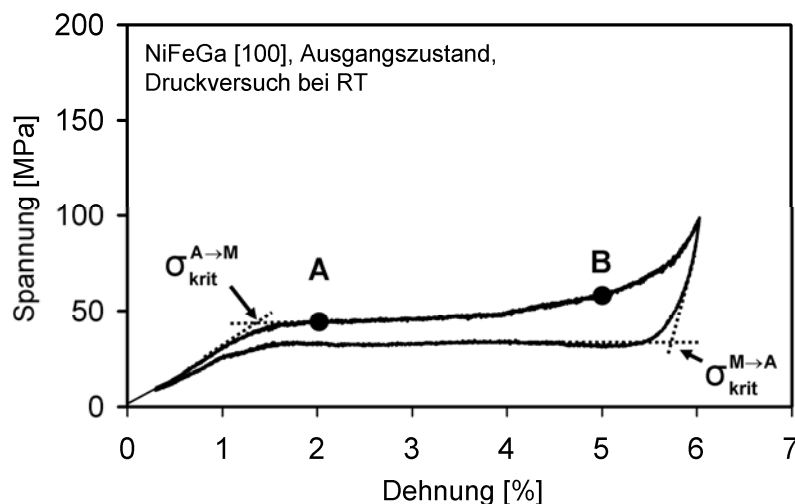


Abbildung 4.24: : Pseudoelastisches Verhalten einer [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe bei Raumtemperatur im Ausgangszustand (modifiziert nach [74])

Die Einkristalle zeigen ein nahezu perfektes pseudoelastisches Verhalten mit einer maximalen Dehnung von ca. 6 %. Die theoretische Dehnung von 6,3 %, welche für die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung von Austenit zu Martensit mit L1<sub>0</sub>-Struktur berechnet wurde, wird demnach fast vollständig erreicht [28].

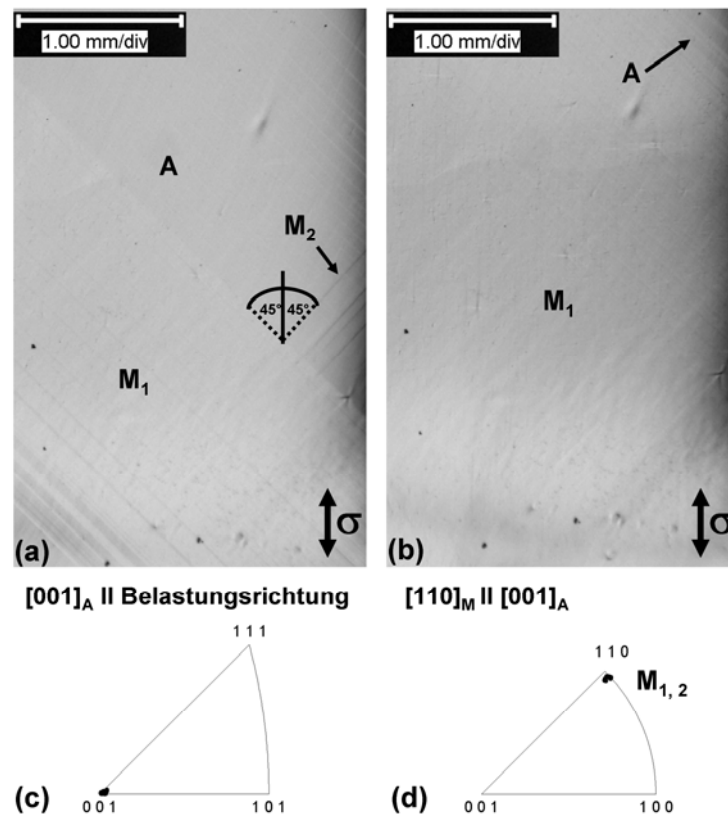
Die kritische Spannung zur Bildung ( $\sigma_{\text{krit}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$ ) von SIM beträgt ca. 45 MPa und die Rückumwandlung setzt bei einer kritischen Spannung ( $\sigma_{\text{krit}}^{\text{M} \rightarrow \text{A}}$ ) von ca. 35 MPa ein, so dass die eingeschlossene Spannungshysterese mit ca. 10 MPa sehr klein ist. Die nahezu konstante Plateauspannung bis zu einer Dehnung von 4 % weist auf eine geringe Wechselwirkung zwischen verschiedenen Martensitvarianten hin.

Die *in-situ* Untersuchungen zur Analyse der Mikro- und Magnetstruktur wurden wie beim Legierungssystem Co-Ni-Ga bei Dehnungen, die zu Bereichen im pseudoelastischen Plateau gehören, in denen die spannungsinduzierte Umwandlung begonnen hat bzw. fast abgeschlossen ist, durchgeführt. In diesem Fall wurden Dehnungen von 2 % (Punkt A in Abbildung 4.24) und 5 % (Punkt B in Abbildung 4.24) gewählt.

Die Entwicklung der Mikrostruktur, welche bei der Ermittlung des in Abbildung 4.24 abgebildeten pseudoelastischen Verhaltens aufgenommen worden ist, ist in Abbildung 4.25 (a) für 2 % und (b) für 5 % Dehnung dargestellt.

Bei einer Dehnung von 2 % bilden sich zwei verschiedene Martensitvarianten, welche als M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> bezeichnet werden. Diese sind mit einem Winkel von ca. 45° zur Belastungsrichtung in den Kristall gewachsen, wobei M<sub>1</sub> einen wesentlich größeren Volumenanteil besitzt. In Abbildung 4.25 (c) und (d) sind die mit EBSD ermittelten Orientierungen der Austenit- bzw. Martensitphase in inversen Polfiguren angegeben. Wie die spannungsinduzierten Zwillingsvarianten V<sub>1</sub> und V<sub>2</sub> in den [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Druckproben bildeten sich beide Martensitvarianten M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> mit einer Orientierung von [110]<sub>M</sub> parallel zur Belastungsrichtung. Im Falle der beiden Martensitvarianten M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> unterscheiden sich jedoch die Orientierungen auch in den anderen Betrachtungsrichtungen (parallel zur Oberflächennormalen und parallel zur Querrichtung) nicht, d. h., dass es sich bei M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> um dieselbe Martensitvariante handelt, diese aber mit einer anderen Ausrichtung zur Belastungsrichtung in den Kristall gewachsen ist. Weiterhin konnte bei den EBSD-Messungen die Generierung von überlagerten EBSPs in den Martensitstrukturen beobachtet werden. Die Martensitstrukturen liegen daher, wie bereits in Kapitel 4.1.1 für das Legierungssystem Co-Ni-Ga

ausführlich erläutert, fein verzwillingt vor. Die dazugehörige Zwillingsvariante konnte jedoch im Verlauf der EBSD-Messungen nicht ermittelt werden.

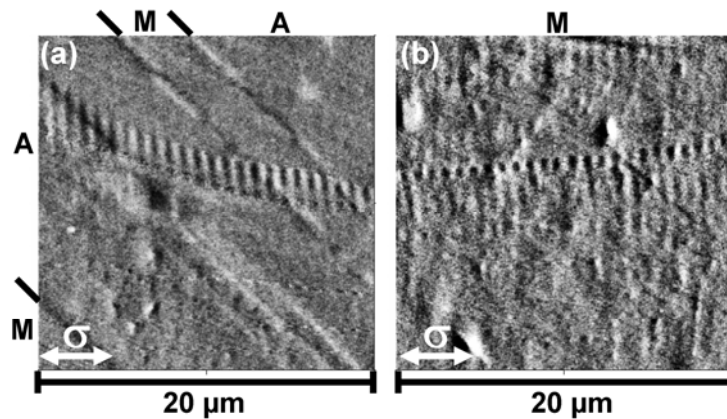


**Abbildung 4.25:** Entwicklung der Mikrostruktur bei (a) 2 % und (b) 5 % Dehnung für eine [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe, (c) und (d) dazugehörige inverse Polfiguren mit Angabe der Orientierung der Austenitphase (A) und der Martensitvarianten  $M_1$  und  $M_2$  (modifiziert nach [74])

Eine weitere Erhöhung der Dehnung auf 5 % resultiert in einem Wachstum der  $M_1$ -Martensitstruktur, welche schon bei einer Dehnung von 2 % den höheren Volumenanteil besaß (Abbildung 4.25 (b)). Die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung ist bei diesem Dehnungswert fast vollständig abgeschlossen.

Die Magnetstrukturen, die zu den in Abbildung 4.25 (a) und (b) abgebildeten Mikrostrukturen gehören, sind in Abbildung 4.26 (a) und (b) dargestellt.

Die Phasengrenzen der Martensitstrukturen in der Austenitmatrix bei einer Dehnung von 2 % fallen mit magnetischen Domänenwänden zusammen (Abbildung 4.26 (a)). Es sind keine internen Magnetstrukturen in den Martensitstrukturen erkennbar, obwohl diese wie mit EBSD ermittelt verzwillingt vorliegen. Die Magnetstruktur der Austenitphase bleibt nahezu unverändert nach der Bildung von SIM.

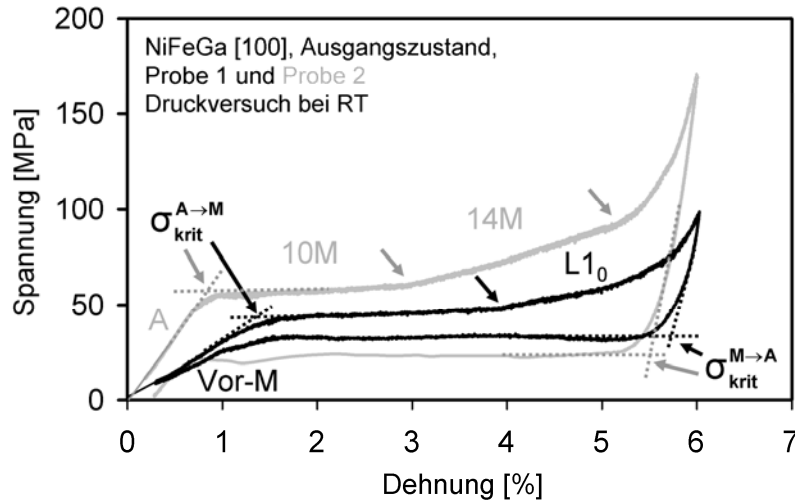


**Abbildung 4.26: MFM-Bilder der [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe bei (a) 2 % und (b) 5 % Dehnung [74]**

Das Wachstum der Martensitstrukturen nach Erhöhung der Dehnung auf 5 % führt zu einer dem Einzeldomänenzustand ähnlichen Magnetstruktur (Abbildung 4.26 (b)). Nur die in der Matrix vorkommenden Ausscheidungen erzeugen wegen ihrer ferromagnetischen Natur ähnlich wie bei dem Legierungssystem Co-Ni-Ga einen magnetischen Kontrast in Form von kleinen Erhebungen im MFM-Bild.

Jedoch zeigen nicht alle untersuchten Ni-Fe-Ga-Druckproben mit [100]-Orientierung das gleiche mikrostrukturelle und magnetische Verhalten. Die Unterschiede spiegeln sich bereits im makroskopischen pseudoelastischen Verhalten wieder. In Abbildung 4.27 ist die Spannungs-Dehnungs-Kurve der Probe der *in-situ* Versuchsreihe (Probe 1) im Vergleich zu einer weiteren Spannungs-Dehnungs-Kurve einer zweiten Ni-Fe-Ga-Druckprobe mit gleicher Orientierung (Probe 2) dargestellt.

Das pseudoelastische Verhalten von Probe 2 ist sehr ähnlich wie das eines [001]-orientierten Ni-Fe-Ga-Kristalls bei 25 °C, welches von Hamilton et al. in [28] berichtet wird. Daher wird für Probe 2 angenommen, dass die Martensitphase wie in [28] beschrieben und in Abbildung 4.27 angegeben eine Zwischenstufenumwandlung durchläuft. Zu Beginn der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung bildet sich aus der Austenitphase Martensit mit 10M-Struktur bis zu einer Dehnung von 3 %. Danach schließt sich die Deformation von 10M Martensit und Umwandlung in Martensit mit 14M-Struktur an. Gleichzeitig findet die spannungsinduzierte Umwandlung von Restaustenit in 14M Martensit statt, welches zu dem Spannungsanstieg ab 3 % Dehnung führt.



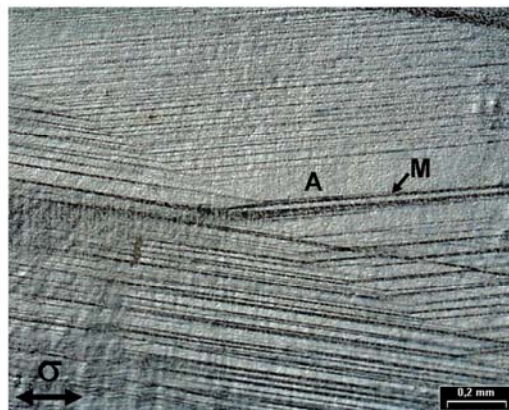
**Abbildung 4.27:** Pseudoelastisches Verhalten der [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe der *in-situ* Versuchsreihe (Probe 1) im Vergleich zu einer weiteren Ni-Fe-Ga-Druckprobe mit gleicher Orientierung (Probe 2) bei Raumtemperatur im Ausgangszustand. Details sind im Text beschrieben (modifiziert nach [74]).

Da bei Probe 1 der elastische Modul vor der Bildung von SIM und die anschließenden Spannungswerte niedriger sind im Vergleich zu Probe 2, wird gefolgert, dass in Probe 1 eine andere martensitische Umwandlung als in Probe 2 erfolgte. In diesem Fall wird angenommen, dass bereits bei Raumtemperatur eine martensitische Vorstufenphase (Vor-M in Abbildung 4.27) existierte und dass sich diese Vorstufenphase in Martensit mit  $L1_0$ -Struktur nach Überschreiten der kritischen Spannung zur Bildung von SIM umwandelte. Eine martensitische Vorstufenphase konnte mit EBSD nicht detektiert werden, da die strukturellen Unterschiede zwischen Austenit und Vorstufenphase sehr gering sind und die Phase daher als Austenit indiziert wurde. Mit EBSD konnte allerdings nachgewiesen werden, dass die Martensitphase bei beiden Dehnungszuständen als  $L1_0$ -Struktur vorlag (siehe nachstehende Erklärung für Abbildung 4.25 (b)). Da nach Sutou *et al.* eine direkte martensitische Umwandlung von Austenit mit  $L2_1$ -Struktur in Martensit mit  $L1_0$ -Struktur nicht spannungsinduziert erfolgen kann, weil die Habitusebene leichter zwischen Austenit mit  $L2_1$ -Struktur und modulierten Martensitstrukturen wie 10M und 14M als zwischen Austenit mit  $L2_1$ -Struktur und Martensit mit  $L1_0$ -Struktur gebildet wird, wird die Annahme, dass bei Raumtemperatur bereits eine Vorstufenphase vorlag, bekräftigt [61]. Der geringe Spannungsanstieg ab der Dehnung von 4 % wird auf die Wechselwirkung zwischen propagierenden Martensitphasengrenzen (zwischen  $M_1$  und  $M_2$  oder untereinander) zurückgeführt. Eine Bildung von Martensitvarianten mit unterschiedlichen Orien-

tierungen oder mikrostrukturelle Merkmale, welche auf eine Zwischenstufenumwandlung schließen lassen, wurden während der Aufnahme der mikrostrukturellen Entwicklung und der *in-situ* EBSD-Messungen nicht beobachtet. Die Spannungshysterese von Probe 1 ist nicht so breit wie die von Probe 2, da keine Wechselwirkung zwischen Phasengrenzen von unterschiedlichen Martensitstrukturen wie 10M und 14M stattfindet, sondern nur eine Martensitvariante mit L1<sub>0</sub>-Struktur in die Vorstufenphase zurück umwandelt.

Zum weiteren Vergleich der beiden sich unterschiedlich verhaltenden Proben wurde eine weitere *in-situ* Versuchsreihe an Probe 2 kurz nach Überschreiten der kritischen Spannung zur Bildung von SIM bei einer Dehnung von ca. 1,25 % durchgeführt.

Die Mikrostruktur bei der Dehnung von 1,25 %, welche in Abbildung 4.28 gezeigt wird, unterscheidet sich sehr von der von Probe 1 (siehe Abbildung 4.25).



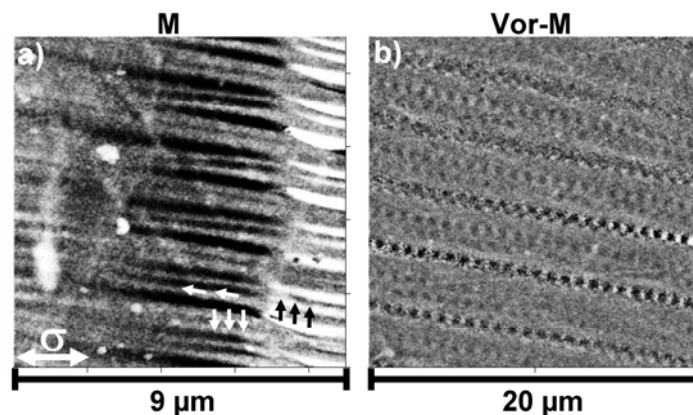
**Abbildung 4.28: Mikrostruktur mit fein verteilten und teilweise verzweigten Martensitstrukturen (M) in der Austenitmatrix (A) bei einer Dehnung von 1,25 % in Probe 2**

Die Martensitstrukturen in Probe 2, die sich mit einer anderen Ausrichtung in die Austenitphase gebildet haben als die in Probe 1 bei 2 % Dehnung, sind fein über die Probenoberfläche verteilt und teilweise verzweigt. Die Orientierungen dieser Martensitstrukturen konnten jedoch mit EBSD nicht ermittelt werden, da die automatische Indizierung der EBSPs nicht richtig erfolgte. Die mit der Software ermittelten Kikuchi-Linien (Overlay) stimmen mit den tatsächlichen nicht vollständig überein. Die falsche Indizierung ist darauf zurückzuführen, dass die Datei, welche für die automatische Indizierung der EBSPs geschrieben wurde, die Angaben für Martensit mit L1<sub>0</sub>-Struktur enthält. Liegt jedoch wie bei Probe 2 angenommen eine modulierte Martensitstruktur



vor, so weichen die Gitterstruktur und  $c$ -parameter von der  $L1_0$ -Struktur ab (siehe Abbildung 3.6). Die Winkelbeziehungen zwischen den Kikuchi-Bändern, welche für die Indizierung der EBSPs verwendet werden, ändern sich und die EBSPs können somit nicht mehr eindeutig indiziert werden. Allerdings konnte mit EBSD ermittelt werden, dass in den Martensitstrukturen überlagerte EBSPs gebildet werden und diese daher wie auch in Probe 1 verzwillingt vorliegen.

Die unterschiedliche mikrostrukturelle Entwicklung in Probe 2 hat auch einen großen Effekt auf die Magnetstruktur, welche in Abbildung 4.29 (a) bei der Dehnung von 1,25 % gezeigt wird. Kleine  $90^\circ$  Domänenstrukturen in der Größenordnung der Zwillinge existieren in den Martensitstrukturen. Der strukturelle und homogene Einzeldomänenzustand der Austenitphase (nicht abgebildet) liegt somit nach der Bildung der modulierten Martensitstrukturen nicht mehr vor. Die Zwillingslamellen der modulierten Martensitstruktur scheinen das Kriterium zur Bildung von kleinen  $90^\circ$  Domänenstrukturen zu erfüllen, so dass ein 1 : 1 – Verhältnis zwischen Zwillings- und magnetischer Domänenstruktur vorliegt.

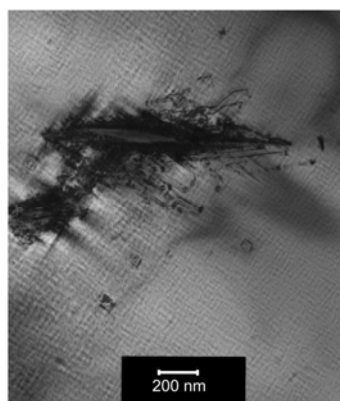


**Abbildung 4.29: (a) Magnetstrukturen in der Martensitphase (M) von Probe 2 bei 1,25 % Dehnung, (b) magnetische Domänenlinien nach Entlastung von Probe 1 in der Vorstufenphase (Vor-M) (a) modifiziert nach [74])**

Im Gegensatz hierzu blieb die Magnetstruktur in Probe 1 nahezu unverändert durch die Bildung von SIM (vgl. mit Abbildung 4.26 (a) und (b)). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Gitterstruktur der Vorstufenphase bereits an die der Martensitphase angepasst ist und daher auch die Magnetstrukturen sehr ähnlich sind. Unterstützt wird diese Annahme durch eine Elektronenholographiestudie, welche von einer magneto-

elastischen Wechselwirkung vor der Bildung von Martensit berichtet [36]. Die Gitterverzerrungen, welche bei der Bildung der Vorstufenphase aus der Austenitphase entstehen, modifizieren die Magnetstruktur. Diese Veränderung in der Magnetstruktur ist in Abbildung 4.29 (d) zu sehen. Nach Entlastung von Probe 1 liegen bereits Magnetstrukturen in Form von kleinen Domänenlinien in der Vorstufenphase (Vor-M) vor und nicht die für die spannungsfreie Austenitphase typische Einzeldomänenstruktur.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen einer martensitischen Vorstufenphase in Probe 1 ist der Tweed-Kontrast, welcher bei den an die *in-situ* Versuchsreihe anschließenden TEM-Untersuchungen beobachtet worden ist (Abbildung 4.30). Dieser Tweed-Kontrast entsteht allgemein bei Heusler-Legierungen infolge von strukturellen Modulierungen kurz vor der martensitischen Umwandlung, welche auf eine Abschwächung des  $TA_2$  Phonon Modus zurückgeführt werden [75, 76]. Die bei der strukturellen Modulierung entstehenden Gitterverzerrungen in der kubischen Austenitphase resultieren in einem kurzreichweitigen Dehnungskontrast in TEM-Aufnahmen, welcher als Tweed-Kontrast bezeichnet wird. Einige Studien berichten bereits von einer Vielzahl an verschiedenen mikromodulierten Zuständen bei Raumtemperatur für  $Ni_2FeGa$  Heusler-Legierungen, welche als komplexe Tweed-Strukturen in TEM-Aufnahmen erscheinen [77-79]. Diese martensitischen Vorstufenphasen haben einen großen Einfluss auf die martensitische Umwandlung und die Bildung von bestimmten Martensitvarianten.



**Abbildung 4.30: TEM-Aufnahme mit einer nadelförmigen Ausscheidung in der Matrix von Probe 1 (modifiziert nach [74])**

Weiterhin zeigt die TEM-Aufnahme, dass sich an den Ausscheidungen Versetzungen angesammelt haben, die auf eine plastische Verformung zurückzuführen sind (Abbildung 4.30). Jedoch ist der Volumenanteil der nanometergroßen Ausscheidungen,

welche inhomogen in der Matrix verteilt sind, gering. Außerdem besitzt die [100]-Orientierung keine leicht aktivierbaren Gleitsysteme wegen dem bevorzugten {110} (100) Gleitsystems in L2<sub>1</sub>-Strukturen, so dass in den [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Kristallen kein extensives Versetzungsgleiten auftreten sollte. Wegen den vorher erwähnten Faktoren ist Plastizität in Druckversuchen vernachlässigbar und eine fast vollständige Rückumwandlung wurde für die [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Kristalle beobachtet (Abbildung 4.27).

Zur weiteren Klärung des unterschiedlichen Verhaltens von Probe 1 und 2 wurden während und nach der *in-situ* Versuchsreihe weitere Untersuchungen durchgeführt.

So wurde zur Überprüfung der Legierungszusammensetzung an beiden Proben eine WDS-Analyse durchgeführt, da Abweichungen in der Legierungszusammensetzung die martensitische Umwandlung beeinflussen und zu dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Proben geführt haben können [80]. Die Ergebnisse dieser WDS-Analyse sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

**Tabelle 4.1: Ergebnisse der WDS-Analyse an den Ni-Fe-Ga-Proben 1 und 2**

	Fe (at.%)	Ni (at.%)	Ga (at.%)
<b>20 nA</b>			
<b>Probe 1</b>			
Durchschnitt	18,99	54,24	26,76
Standardabweichung	0,16	0,12	0,10
<b>Probe 2</b>			
Durchschnitt	19,02	54,23	26,75
Standardabweichung	0,11	0,19	0,15
<b>100 nA</b>			
<b>Probe 1</b>			
Durchschnitt	18,83	54,30	26,87
Standardabweichung	0,09	0,08	0,10
<b>Probe 2</b>			
Durchschnitt	18,85	54,30	26,84
Standardabweichung	0,05	0,07	0,07

Die WDS-Ergebnisse bestätigen die nominelle Legierungszusammensetzung von Ni-19Fe-27Ga (at.%) für beide Proben. Die Unterschiede in der Legierungszusammen-

setzung zwischen Probe 1 und 2 sind sehr gering. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das unterschiedliche Verhalten nicht auf Abweichungen in der Legierungszusammensetzung zurückzuführen ist, sondern wie vorher erläutert viel eher auf der Bildung einer Vorstufenphase in Probe 1 beruht.

Um weiteren Einblick in das unterschiedliche Verhalten der [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckproben zu erhalten, sind an Probe 1 XRD-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Abbildung 4.31 zeigt Veränderungen in Peakmaxima, -form und -weite des (220)-Austenitpeaks an verschiedenen Stellen während der gesamten Studie. Die (400)- und (422)-Austenitpeaks zeigen ein ähnliches Verhalten und werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

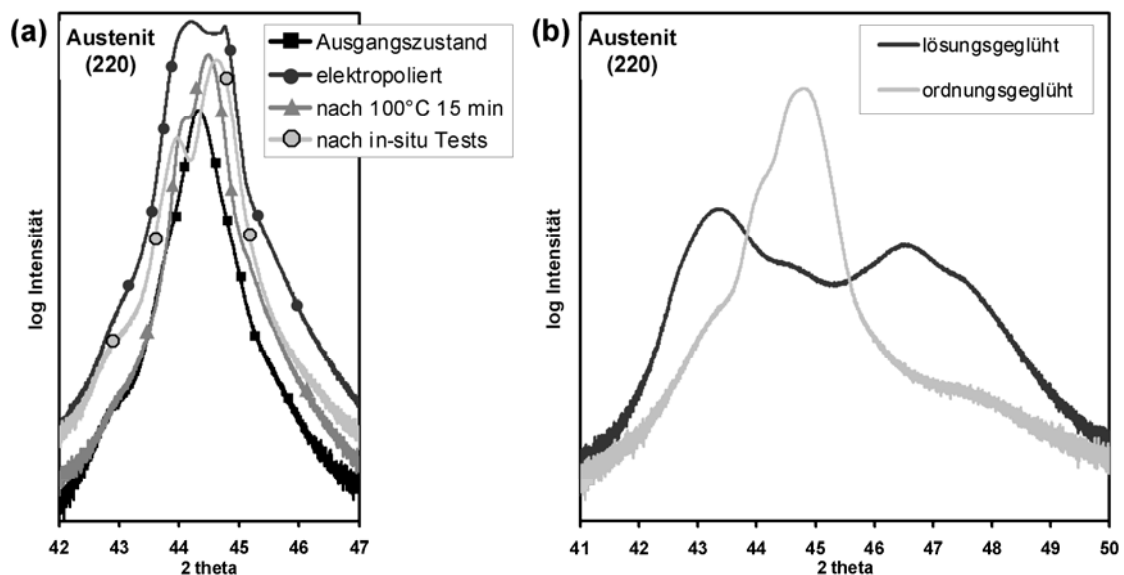


Abbildung 4.31: (a) Ergebnisse der XRD-Messungen an Probe 1 bei Raumtemperatur (a) an verschiedenen Stellen während der *in-situ* Versuchsreihe, (b) nach einem an die *in-situ* Versuchsreihe anschließenden Lösungs- und Ordnungsglühen ((a) modifiziert nach [74])

Die Ergebnisse demonstrieren eine signifikante Abhängigkeit der Peakmaxima, -form und -weite von der Probenpräparation, der Wärmebehandlung und der mechanischen Verformungsgeschichte (Abbildung 4.31 (a)). Die Entwicklung der Vorstufenphase in Probe 1 kann mit Hilfe der XRD-Ergebnisse nachvollzogen werden.

Für den Ausgangszustand erhält man für die  $L2_1$ -Austenitphase einen einzelnen schmalen Peak. Während der Probenpräparation werden die Proben kurzzeitig beim Elektropolieren heruntergekühlt, so dass die Martensitstarttemperatur fast erreicht wird.

Dieser Kühlprozess begünstigt die Bildung einer martensitischen Vorstufenphase bei Probe 1. Die (220)-Peakverbreiterung infolge von großen Mikrodehnungen belegt, dass diese Vorstufenphase nach dem Präparationsschritt immer noch bei Raumtemperatur vorhanden ist. Die Mikrodehnungen werden durch die bei der Bildung der Vorstufenphase entstehenden Verzerrungen im kubischen Austenitgitter verursacht. Die an den Elektropolierprozess anschließende kurze Wärmebehandlung bei 100 °C reduziert die Mikrodehnungen, so dass die Peakverbreiterung abnimmt. Allerdings wird der Ausgangszustand bei Probe 1 nicht wieder hergestellt, da das Peakmaxima leicht verschoben und der Peak gespalten ist. Daher wird angenommen, dass eine martensitische Vorstufenphase oder -phasen das unterschiedliche pseudoelastische Verhalten in Probe 1 im Vergleich zu Probe 2 hervorgerufen hat. Die XRD-Messung nach der *in-situ* Versuchsreihe weist aufgrund der deutlicheren Peakauflösung im Vergleich zum Peak nach der Wärmebehandlung auf eine weitere Stabilisation der martensitischen Vorstufenphase hin.

Ein Grund für die unterschiedliche Beeinflussung durch die Probenpräparation kann in der atomaren Ordnung liegen. Oikawa *et al.* berichteten, dass die magnetischen Eigenschaften und die martensitische Umwandlung in Ni-Fe-Ga Legierungen vom Grad der atomaren Ordnung abhängig sind [26]. Die Hochtemperaturphase Austenit wandelt während des Abkühlens bei einer Temperatur von ca. 697 °C von B2 in L2<sub>1</sub>-Struktur um, und der Grad an L2<sub>1</sub>-Ordnung in der Austenitphase kann durch eine Glühung bei 500 °C erhöht werden. Demzufolge wird angenommen, dass der Grad der atomaren Ordnung in den beiden untersuchten Proben zu Beginn der Probenpräparation unterschiedlich war und die Proben daher nicht die gleiche Beeinflussung durch die Probenpräparation erfahren haben. In Probe 1 bildete sich während der Probenpräparation eine martensitische Vorstufenphase, während in Probe 2 nach der Probenpräparation noch immer die Austenitphase bei Raumtemperatur vorlag.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde Probe 1 lösungs- und zusätzlich bei 500 °C ordnungsgeglüht, um danach noch einmal eine *in-situ* Versuchsreihe durchzuführen. Allerdings verzog sich die Probe beim Abschreckprozess von der Lösungsglüh-temperatur sehr stark. Die anschließend durchgeführte XRD-Messung zeigt, dass aufgrund der sehr hohen Verzerrungen in der Probe die (220)-Austenitpeakverbreiterung und- aufspaltung sehr ausgeprägt ist (Abbildung 4.31 (b)). Die atomare

Ordnung in der Probe ist nicht einheitlich. Durch das nachfolgende Ordnungsglügen konnte die Probe entspannt werden und das Peakmaximum, die -form und die -weite des (220)-Austenitpeaks nähert sich wieder denen des Ausgangszustandes an. Allerdings weicht der (220)-Austenitpeak noch zu sehr von dem des Ausgangszustandes ab, um einen definierten Ausgangspunkt für die Probenpräparation und die anschließende *in-situ* Versuchsreihe zu haben. Daher wurde von der Durchführung weiterer Untersuchungen an Probe 1 abgesehen.

Einen weiteren Beleg für einen unterschiedlichen Grad in der atomaren Ordnung liefern aber DSC-Messungen, welche an Probe 2 und an einer dritten Probe, die sich wie Probe 1 verhielt, durchgeführt worden sind. Die jeweiligen DSC-Kurven und die Umwandlungstemperaturen, welche wie skizziert mittels der Tangentenmethode ausgewertet worden sind, sind in Abbildung 4.32 dargestellt.

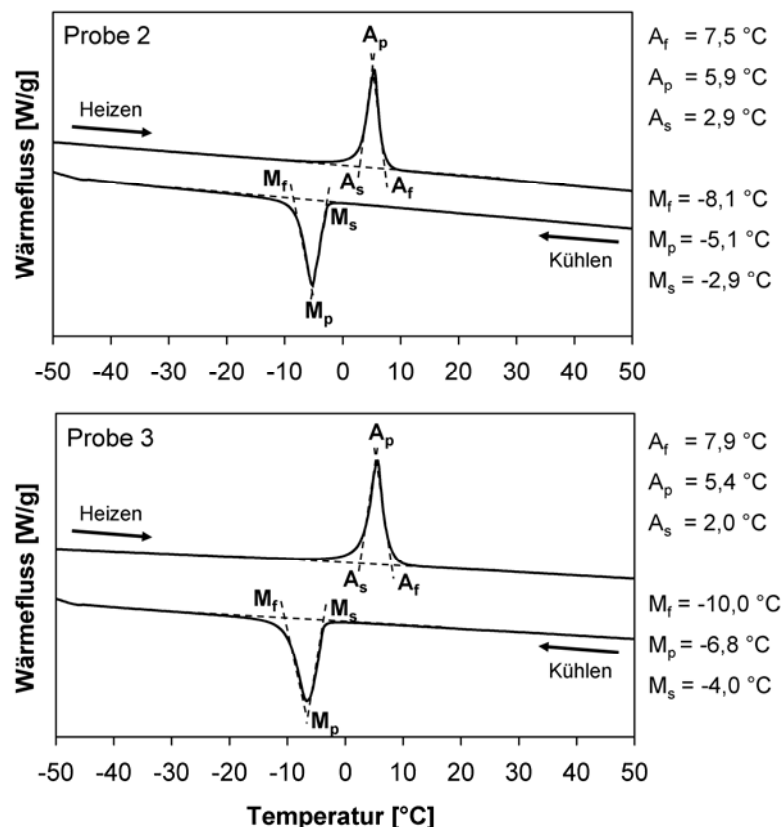


Abbildung 4.32: Auswertung der DSC-Messungen von Probe 2 und 3 (Probe 3 verhält sich wie Probe 1)

Die Umwandlungstemperaturen von Probe 3 sind mit Ausnahme der  $A_f$ -Temperatur geringer als die von Probe 2. Die unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen können

wiederum auf einen anderen Grad in der atomaren Ordnung in beiden Proben zurückgeführt werden. Alterungsexperimente von Heil *et al.* an einer Ni-19Fe-28Ga (at.%) -Legierung bestätigen, dass die Umwandlungstemperaturen sehr stark von der B2/L2<sub>1</sub>-Ordnung abhängen und dass Diffusionsprozesse, die zu einer anderen atomaren Ordnung führen, auch noch bei Raumtemperatur ablaufen [80]. Diese Diffusionsprozesse können auch bei den Proben 1 und 2 Ursache für eine unterschiedliche atomare Ordnung sein. Die Proben wurden in einem Abstand von einem halben Jahr untersucht, so dass zu den jeweiligen Untersuchungszeitpunkten aufgrund von verschiedenen Alterungszuständen eine andere atomare Ordnung vorlag.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften für die untersuchte NiFeGa Legierung sehr stark von der atomaren Ordnung abhängen und daher eine unterschiedliche magneto-mikrostrukturelle Kopplung aufweisen können.

### 4.2.2 [123] Orientierung

Die Spannungs-Dehnungs-Kurve einer [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe bei Raumtemperatur ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Das pseudoelastische Verhalten unterscheidet sich sehr stark von dem der [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe (Probe 1, Abbildung 4.24). Im Vergleich zur [100] Orientierung ist die kritische Spannung zur Bildung von SIM ( $\sigma_{\text{krit}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$ ) doppelt so groß und das Wachstum von SIM resultiert in einer deutlichen Verfestigung. Nach der Entlastung der [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe bei einer Dehnung von 2,5 % bleibt eine plastische Dehnung von ca. 0,4 % zurück, wohingegen eine vollständige Rückumwandlung für die [100] Orientierung (Probe 1) beobachtet wurde.

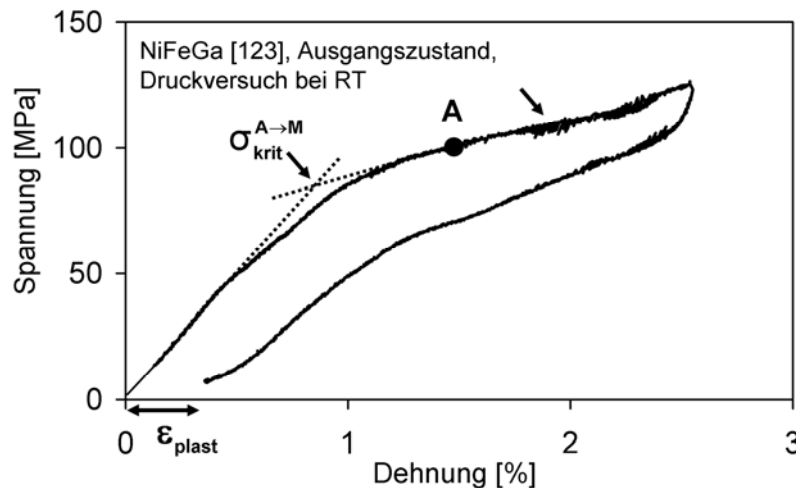


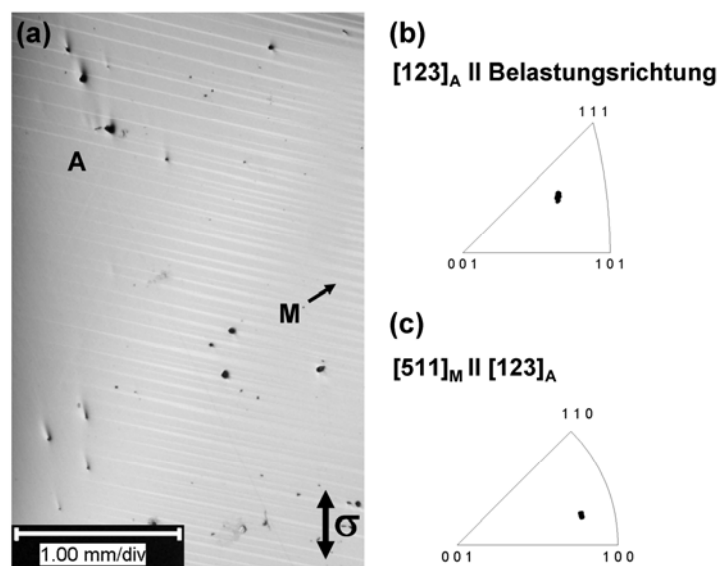
Abbildung 4.33: Pseudoelastisches Verhalten einer [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe bei Raumtemperatur im Ausgangszustand (modifiziert nach [74])

Während in der [100]-Orientierung aufgrund des bevorzugten  $\{110\}$  (100) Gleitsystems in  $L2_1$ -Strukturen Versetzungsbewegung vernachlässigbar ist, kann die Versetzungsaktivität in den [123]-orientierten Druckproben hoch sein. Der große Spannungsanstieg während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung belegt einen hohen Reibungswiderstand gegen die Bewegung von Phasengrenzen. Die Fluktuationen in der Spannungs-Dehnungs-Kurve (in Abbildung 4.33 mit einem Pfeil markiert) resultieren aus der Wechselwirkung von propagierenden Phasengrenzen mit Versetzungen. Ein weiterer Anhaltspunkt für eine hohe Versetzungsdichte in der [123]-orientierten Druckprobe ist die breite Spannungshysterese. Eine breite Spannungshysterese bei FGL wird auf eine leichte Bildung von Defekten wie Versetzungen zurückgeführt [81, 82].



Aufgrund dieser Defekte erfolgt die Rückumwandlung bei der [123]-orientierten Druckprobe nicht vollständig. Zur weiteren Klärung der mikro-strukturellen Entwicklung und der sich dabei einstellenden Magnetstruktur wurden *in-situ* Versuche bei einer Dehnung von 1,5 % durchgeführt (Punkt A in Abbildung 4.33).

Die Bildung von SIM in einer [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe bei der Dehnung von 1,5 % ist in Abbildung 4.34 (a) aufgeführt.



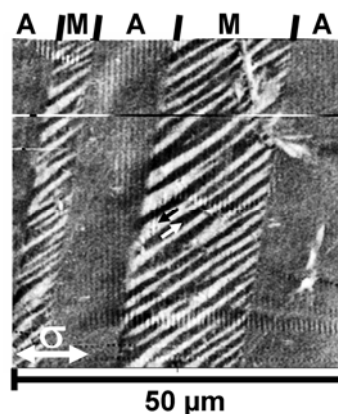
**Abbildung 4.34: (a) Bildung von spannungsinduziertem Martensit (M) in der Austenitmatrix (A) bei einer Dehnung von 1,5 % in einer [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe, (b) und (c) Darstellung der Orientierung der Austenit- bzw. Martensitphase in inversen Polfiguren parallel zur Belastungsrichtung (modifiziert nach [74])**

Es haben sich gleichmäßig verteilte Martensitstrukturen (M) mit einem Winkel von ca.  $15^\circ$  mit Bezug zur Belastungsrichtung in der Austenitmatrix (A) gebildet. Die jeweiligen mit EBSD detektierten Orientierungen der Phasen sind in Abbildung 4.34 (b) und (c) in inversen Polfiguren angegeben. Die Martensitstrukturen sind mit einer Orientierung von  $[511]_M$  parallel zur Belastungsrichtung in den  $[123]$ -orientierten Kristall gewachsen. Diese Orientierung wurde bereits auch für  $[123]$ -orientierte Co-Ni-Ga-Einkristalle beobachtet [25]. Da die EBSPs eindeutig als Martensit mit  $L1_0$ -Struktur indiziert wurden, wird davon ausgegangen, dass entweder wie bei der  $[100]$ -orientierten Probe 1 eine martensitische Vorstufenphase bereits vor Beginn der Umwandlung vorlag oder aber schon bis zu dieser Dehnung eine spannungsinduzierte Umwandlung von modulierten Martensitstrukturen zu Martensit mit  $L1_0$ -Struktur erfolgte. Letzteres

erscheint wegen den hohen Spannungswerten und wegen der geringen Änderung in der Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve bei ca. 50 MPa wahrscheinlicher.

Die EBSD-Messungen zeigten weiterhin, dass in den Martensitstrukturen keine überlagerten EBSPs generiert wurden, so dass im Falle der [123]-orientierten Druckprobe nur eine Martensitvariante in der Matrix vorliegt. Daher wird die elastische Verzerrungsenergie während der spannungsinduzierten martensitischen Phasenumwandlung sehr wahrscheinlich nicht über Zwillingsbildung, sondern über Gleitprozesse abgebaut. Allerdings war die untersuchte [123]-orientierte Druckprobe nach der vorangegangenen Aufnahme des pseudoelastischen Verhaltens in der servohydraulischen Prüfmaschine und im AFM-Lastrahmen bereits plastisch verformt, so dass dies die Akkommodation der elastischen Verzerrungen über Zwillingsbildung in der *in-situ* EBSD-Untersuchung unterbunden haben könnte.

Die zu den bei 1,5 % Dehnung gebildeten Martensitstrukturen gehörende Magnetstruktur ist in Abbildung 4.35 dargestellt.



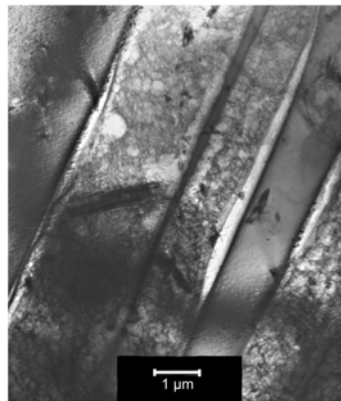
**Abbildung 4.35: MFM-Aufnahme einer [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe bei 1,5 % Dehnung (A = Austenit und M = Martensit) [74]**

Im Vergleich zu den [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckproben hat die Bildung von SIM in der [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe eine vollständig unterschiedliche Konfiguration der magnetischen Domänenstrukturen zur Folge. Die Unterschiede in der makroskopischen Spannungs-Dehnungs-Antwort (vgl. Abbildung 4.24 und 4.33) sowie die Bildung von verschiedenen Martensitvarianten (vgl. Abbildung 4.25 mit 4.34 und 4.29 (a)) weisen bereits darauf hin. Die Martensitstrukturen (M) zeigen streifenförmige

180° Domänenstrukturen, während der Einzeldomänenzustand der Austenitphase (A) unverändert bleibt.

Im Vergleich zu den 90° Domänenstrukturen in Martensitstrukturen der [100]-orientierten Probe 2 sind die 180° Domänen wesentlich größer. Die Bildung von für Zwillingvarianten charakteristische 90° Domänenstrukturen in Martensitstrukturen der [123]-orientierten Probe wurde nicht beobachtet. Dies ist auf das Fehlen von Zwillingen in den Martensitstrukturen, welches durch die *in-situ* EBSD-Untersuchung belegt wurde, zurückzuführen. Sollte Zwillingsbildung aufgetreten sein, so ist die Bildung von kleinen magnetischen Strukturen mit 90° Domänenwänden in der [123] Orientierung energetisch ungünstig.

An die *in-situ* Versuchsreihe angeschlossene TEM-Untersuchungen bestätigen, dass die Reduzierung der Verzerrungsenergie hauptsächlich durch Versetzungsbewegung erfolgt. Abbildung 4.36 zeigt Restmartensit in einer [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe. Die Versetzungsdichte in diesem Bereich ist sehr hoch. Die Versetzungen blockierten die Bewegung der Martensitphasengrenzen während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung, so dass die Rückumwandlung nicht vollständig erfolgte.



**Abbildung 4.36: TEM-Aufnahme mit Restmartensit in einer [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Druckprobe nach der *in-situ* Versuchsreihe (modifiziert nach [74])**

## 5 Schlussfolgerungen über das Auftreten eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes

In diesem Kapitel wird basierend auf den Ergebnissen der *in-situ* Versuche und der Analogie zwischen spannungs- und magnetfeldinduzierter Entzwilligung diskutiert, ob der magnetische Formgedächtniseffekt in diesen Legierungssystemen unter Zuhilfenahme einer externen Spannung ausgelöst werden kann.

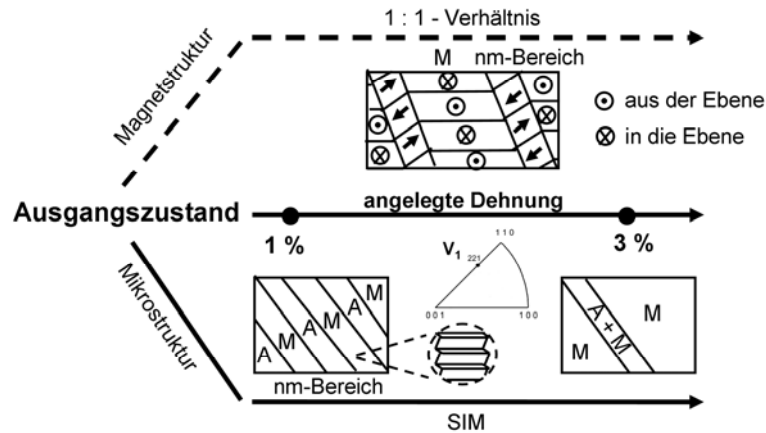
### 5.1 Legierungssystem Co-Ni-Ga

Das Legierungssystem Co-Ni-Ga wurde nicht nur im Ausgangszustand untersucht, sondern es wurde auch der Einfluss verschiedener Behandlungsverfahren auf die magneto-mikrostrukturelle Kopplung analysiert. Jedes Behandlungsverfahren veränderte die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften des Ausgangszustandes und damit ergibt sich auch für jeden Zustand eine andere magneto-elastische Kopplung. Die Konsequenzen für das Auftreten eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes werden in Kapitel 5.1.1 für den Ausgangszustand, in den anschließenden Kapiteln 5.1.2 – 5.1.4 für den thermomechanisch trainierten, den homogenisierten und den unter Spannung gealterten Zustand erörtert und in Kapitel 5.1.5 für alle untersuchten Zustände zusammengefasst.

#### 5.1.1 Ausgangszustand

Im Ausgangszustand bildet sich eine einzelne Martensitstruktur (M) mit innerer Verzwilligung während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung (Abbildung 5.1, unterer Teil). Die Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  wachsen beide mit einer Orientierung von  $[110]_M$  parallel zur Belastungsrichtung in den Einkristall, wobei sich deren Orientierungen senkrecht dazu unterscheiden. Die Zwillingsvariante  $V_1$  besitzt im Ausgangszustand den größeren Volumenanteil (angegeben durch die inverse Polfigur im unteren Teil von Abbildung 5.1). Die Bildung von SIM verändert den magnetisch homogenen Zustand der spannungsfreien Austenitphase. Kleine Mikrodomänen mit alternierenden Magnetisierungsrichtungen von einer Zwillings-

variante zur anderen formieren sich aus dem Einzeldomänenzustand der Austenitphase (Abbildung 5.1, oberer Teil).



**Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften im Ausgangszustand während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung in den [001]-orientierten Co-Ni-Ga-Proben (modifiziert nach [64])**

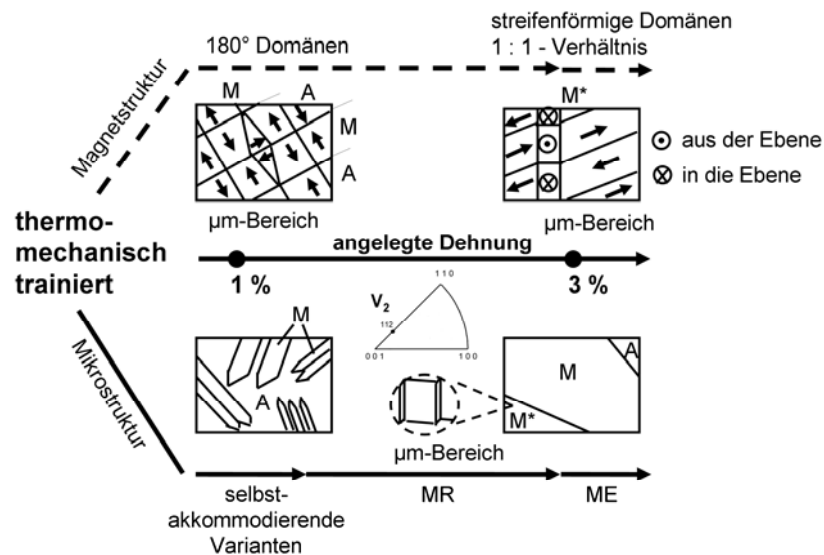
Die magnetische Domänenstruktur ist somit im Ausgangszustand magneto-mikrostrukturell mit der Zwillingsstruktur gekoppelt, und es besteht die Möglichkeit, dass in der Co-Ni-Ga Legierung eine magnetfeldinduzierte Dehnung über die Verschiebung von Zwillingsgrenzen unter Zuhilfenahme einer externen Spannung hervorgerufen werden kann. Hierfür muss die magnetische Anisotropie der Zwillingsvarianten und die Richtungsänderung der Magnetisierung an der Zwillingsgrenze ausreichend groß sein, so dass das Anlegen eines Magnetfeldes eine Verschiebung von Zwillingsgrenzen bewirkt.

Allerdings wird eine Entzwilligung in Druckrichtung entlang der [001]-Orientierung unterdrückt [25]. Daher ist die Spannung zur Verschiebung von Zwillingsgrenzen sehr hoch und eine magnetfeldinduzierte Dehnung über die Zwillingsgrenzenverschiebung im pseudoelastischen Plateaubereich wird kaum im Ausgangszustand beobachtet werden können.

Der Ausgangszustand ist daher nicht für magnetische Formgedächtnisanwendungen geeignet. Deshalb wurde versucht, die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften über die verschiedenen Behandlungsverfahren so anzupassen, dass die Bedingungen für das Auftreten eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes erfüllt werden.

### 5.1.2 Thermo-mechanisch trainiert

Das thermo-mechanische Training führt zu einem anderen martensitischen Umwandlungsmechanismus. Während im Ausgangszustand nur eine Martensitstruktur mit innerer Verzwilligung bei geringen Dehnungen vorliegt, bilden sich nach dem Training mehrere Martensitvarianten, die sich in selbstakkommodierenden Gruppen anordnen (Abbildung 5.2, unterer linker Teil). Diese wandeln sich bei Erhöhung der Dehnung über MR in eine einzelne Martensitstruktur mit innerer Verzwilligung, in der die Zwillingsvariante  $V_2$  anstelle von  $V_1$  den größeren Volumenanteil besitzt, um (Abbildung 5.2, unterer rechter Teil). Diese Veränderung in der Mikrostruktur bewirkt auch eine andere Konfiguration der magnetischen Domänen im Vergleich zum Ausgangszustand. Die thermo-mechanisch trainierten Proben weisen kein 1 : 1 – Verhältnis zwischen Zwillingslamellen und magnetischen Domänen auf (Abbildung 5.2, oberer linker Teil). Die magnetische Domänenstruktur ist in diesem Fall nicht magneto-mikrostrukturell mit der Zwillingsstruktur gekoppelt. Folglich kann bei Anlegen eines Magnetfeldes unter einer externen Spannung keine Zwillingsgrenzenverschiebung bei niedrigeren Dehnungen hervorgerufen werden.



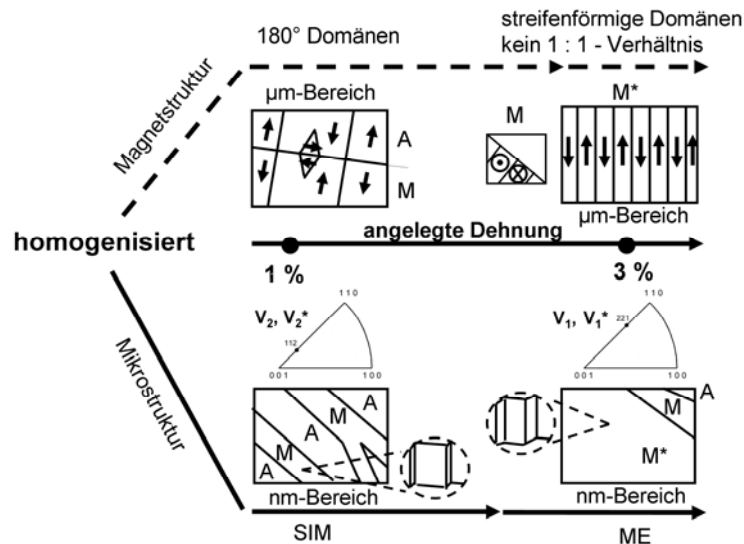
**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung in den [001]-orientierten und thermo-mechanisch trainierten Co-Ni-Ga-Proben (modifiziert nach [64])

Allerdings senkt das thermo-mechanische Training die Spannung zur Verschiebung von Zwillingsgrenzen, so dass eine teilweise ME bei einer Dehnung ab 3 % einsetzt. Da MR bei diesem Dehnungsniveau größtenteils abgeschlossen ist, wird die zusätzlich

Umwandlungsdehnung von ca. 1 % auf ME zurückgeführt. Im Bereich von ME liegen streifenförmige Magnetstrukturen mit einer Richtungsänderung der Magnetisierung um  $90^\circ$  an den Zwillingsgrenzen von  $V_1$  und  $V_2$  vor (Abbildung 5.2 oberer rechter Teil). Die magnetischen Domänen sind aufgrund des 1 : 1 – Verhältnisses mit den Zwillingsstrukturen magneto-mikrostrukturell gekoppelt. Da diese magnetische Domänenstruktur eine bekannte Eigenschaft von Ni-Mn-Ga-Legierungen mit hoher magnetischer Anisotropie ist, sollte auch die magnetische Anisotropie im Bereich von ME hoch sein. Die hohe magnetische Anisotropie im Bereich von ME in Kombination mit der geringeren Spannung zum Verschieben von Zwillingsgrenzen im Vergleich zum Ausgangszustand bietet die Möglichkeit für das Auftreten eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes. Allerdings ist der Bereich von ME sehr klein ( $M^*$  in Abbildung 5.2, unterer rechter Teil), und dieser Prozess führt nur zu 1 % Dehnung. Um eine hohe magnetfeldinduzierte Dehnung über die Verschiebung von Zwillingsgrenzen unter einer externen Spannung zu erhalten, muss der Bereich von ME vergrößert werden. Eine Option zur Anpassung der Mikrostruktur ist eine Wärmebehandlung. Daher wurden die Co-Ni-Ga-Druckproben als nächstes homogenisiert, um zu überprüfen, ob dieses Behandlungsverfahren zu einem größeren Volumenanteil an ME führt.

### 5.1.3 Homogenisiert

Die Bildung von selbstakkommodierenden Martensitvarianten wie im Anfangsstadium der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung im trainierten Zustand ist nach dem Homogenisieren nicht mehr zu beobachten. Die Mikrostruktur ist eher mit dem Ausgangszustand vergleichbar, jedoch bewirkt das Homogenisieren eine heterogenere Bildung von SIM mit Verzweigungen (Abbildung 5.3, unterer Teil). Weiterhin sind die Zwillingslamellen größer als im Ausgangs- oder thermo-mechanisch trainierten Zustand, die Größenordnung liegt aber noch im Nanometer-Bereich. Außerdem bildet sich ein zweites Zwillingspaar  $V_1^*$  und  $V_2^*$  mit geringer Misorientierung zu  $V_1$  und  $V_2$ . Die mikrostrukturelle Entwicklung ist jedoch von Zyklus zu Zyklus nicht gleichbleibend. Nach Zyklus 1 dominiert die Zwillingsvariante  $V_2$  bzw.  $V_2^*$ , nach Zyklus 2 die Zwillingsvariante  $V_1$  bzw.  $V_1^*$ .



**Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung in den [001]-orientierten und homogenisierten Co-Ni-Ga-Proben**

Aufgrund der unterschiedlichen mikrostrukturellen Entwicklung ist auch die Magnetstruktur nach Zyklus 1 und 2 verschieden (Abbildung 5.3 oberer Teil).

Nach Zyklus 1 liegen ähnlich wie bei den thermo-mechanisch trainierten Proben mikrometergroße  $180^\circ$  Domänenstrukturen, deren Domänengrenzen mit den Phasengrenzen von Austenit und Martensit zusammenfallen, vor. Daher können wie bereits im vorherigen Unterkapitel erläutert keine Dehnungen durch Anlegen eines Magnetfeldes induziert werden. Es sind zwar in Martensitstrukturen bestehend aus den Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  zusätzlich feine streifenförmige Domänen erkennbar, jedoch konnte ein  $1 : 1$  – Verhältnis nicht nachgewiesen werden, und somit können keine Aussagen über das Auftreten eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes über die Verschiebung von Zwillingsgrenzen getroffen werden. Außerdem sind diese Martensitstrukturen und damit auch die dazugehörigen Magnetstrukturen nicht stabil und nach Zyklus 2 ergeben sich ganz andere Bedingungen für das Auftreten eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes.

In fein verzwilligten Martensitstrukturen, bestehend aus den Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$ , liegt eine große dem Einzeldomänenzustand ähnliche Magnetstruktur vor, während in Bereichen, bestehend aus dem zweiten Zwillingspaar, große streifenförmige  $180^\circ$  Domänenstrukturen existieren. Da der Einzeldomänenzustand mit einer geringen magnetischen Anisotropie verbunden wird, kann die Änderung in der magnetischen Anisotropie zwischen den beiden Bereichen ausreichend hoch sein, so dass bei Anlegen



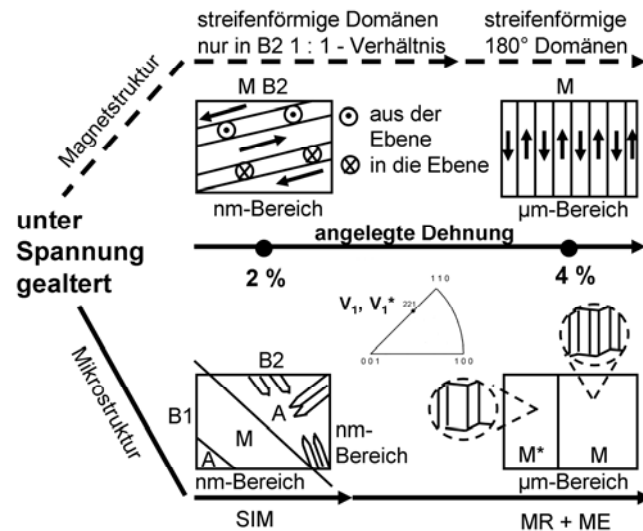
eines Magnetfeldes der Bereich mit hoher Anisotropie stabiler sein und es zu einem Wachstum der Zwillingsvarianten  $V_1^*$  und  $V_2^*$  über MR kommen könnte.

In einem Großteil der Probe setzt jedoch im weiteren Verlauf der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung ME in den Bereichen bestehend aus den Zwillingsvarianten  $V_1^*$  und  $V_2^*$  ein. Dieser Bereich von ME ist wesentlich größer im Vergleich zu dem Bereich nach dem thermo-mechanischen Trainieren. Die Größe der Zwillingslamellen liegt allerdings noch im Nanometer-Bereich und die streifenförmigen Domänenstrukturen im Bereich von ME zeigen kein 1 : 1 – Verhältnis zu den Zwillingsstrukturen. So kann über das Homogenisieren zwar die Spannung zur Verschiebung der Zwillingsgrenzen herabgesetzt und dadurch der Bereich an ME vergrößert werden, aber das nach dem thermo-mechanischen Trainieren vorhandene 1 : 1 – Verhältnis wird nicht beibehalten. Daher besteht nach dem Homogenisieren nicht mehr die Möglichkeit eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes über Zwillingsgrenzenverschiebung wie nach dem thermo-mechanischen Trainieren.

Daher wurde abschließend der Einfluss eines weiteren Behandlungsverfahrens auf die magneto-mikrostrukturelle Kopplung untersucht. Die Ausscheidungen, die im Ausgangs- und im thermo-mechanisch trainierten Zustand in der Matrix vorlagen, sind während des Homogenisierens aufgelöst worden. Es wurden nun erneut über einen Alterungsprozess Ausscheidungen in der Matrix gebildet. Das gleichzeitige Anlegen einer äußeren Spannung resultierte in einer gezielten Auswahl an Ausscheidungsvarianten und in einem gerichteten Wachstum, die das pseudoelastische Verhalten beeinflussten.

### 5.1.4 Gealtert

Das Altern unter Spannung führt zur Bildung einer inhomogenen Mikrostruktur, die aus zwei unterschiedlichen Bereichen (B1 und B2 in Abbildung 5.4, unterer linker Teil) besteht. Bereich 1 ist fast vollständig in Martensit umgewandelt, während in Bereich 2 lamellenförmige Martensitstrukturen mit unterschiedlicher Ausrichtung in den Kristall gewachsen sind. Es liegen die gleichen Zwillingsvarianten wie nach dem Homogenisieren vor, wobei die Zwillingsvariante  $V_1$  bzw.  $V_1^*$  den größeren Volumenanteil besitzt.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung der mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung in den [001]-orientierten und unter Spannung gealterten Co-Ni-Ga-Proben

Die Zwillinglamellen  $V_1$  und  $V_2$  im Bereich 1 weisen eine vergleichbare Struktur wie die nach dem Homogenisieren auf und zeigen daher auch eine streifenförmige Domänenstruktur ohne 1 : 1 – Verhältnis (nicht in Abbildung 5.4 skizziert). Im Gegensatz hierzu sind die Zwillingstrukturen in Bereich 2 kleiner und in diesem Bereich liegt eine streifenförmige  $90^\circ$  Domänenstruktur, deren Domänengrenzen mit den Zwillingsgrenzen zusammenfallen, vor (Abbildung 5.4, oberer linker Teil). Die magnetischen Domänen sind aufgrund des 1 : 1 – Verhältnisses mit den Zwillingstrukturen magneto-mikrostrukturell gekoppelt. Wenn die magnetische Anisotropie der Zwillingvarianten und die Richtungsänderung der Magnetisierung an der Zwillingsgrenze ausreichend hoch sind, dann kann das Anlegen eines Magnetfeldes eine Verschiebung von Zwillingsgrenzen bewirken. Allerdings wird in diesem Bereich bei Erhöhung der Dehnung keine Entzwilligung beobachtet, sondern die Martensitstrukturen aus diesem Bereich werden durch das Wachstum der Martensitstrukturen aus Bereich 1 über MR vollständig eliminiert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in Bereich 2 eine magnetfeldinduzierte Dehnung über die Verschiebung von Zwillingsgrenzen unter Zuhilfenahme einer externen Spannung nicht auftreten wird.

Die Zwillingvarianten  $V_1$  und  $V_2$  aus Bereich 2 wachsen nicht nur bei Erhöhung der Dehnung über MR, sondern die Zwillinglamellen vergrößern sich zusätzlich über ME

(M in Abbildung 5.4, unterer rechter Teil). Dieser Bereich erstreckt sich fast vollständig über die gesamte Probe, so dass der Volumenanteil an ME nochmals gegenüber dem Homogenisieren gesteigert werden konnte. Es liegen in diesem Bereich streifenförmige  $180^\circ$  Domänen, deren Domänengrenzen mit den Zwillingsgrenzen zusammenfallen, vor. Allerdings wird für dieses 1 : 1 – Verhältnis angenommen, dass bei Anlegen eines Magnetfeldes aufgrund der möglichen Wanderung von  $180^\circ$  Domänengrenzen keine Formänderung sondern nur eine Änderung in der Magnetisierung hervorgerufen wird [6].

Jedoch könnte ausgehend von Bereich 2 zu Beginn der Umwandlung eine magnetfeldinduzierte Dehnung beobachtet werden, wenn z.B. die magnetische Anisotropie zwischen Bereich 1 und 2 unterschiedlich hoch ist. Dann könnte Bereich 1 bei Anlegen eines Magnetfeldes stabiler sein und in Analogie zur spannungsinduzierten Umwandlung über MR / ME wachsen (Verschiebung von  $180^\circ$  Domänengrenzen) und Bereich 2 eliminieren. Dieser Prozess würde nach Vorspannen auf  $\sigma_{\text{krit2}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$  zu einer Dehnung von ca. 2 % führen.

Weiterhin bilden sich einige mikrometergroße Zwillingslamellen aus  $V_1^*$  und  $V_2^*$  ( $M^*$  in Abbildung 5.4). Allerdings liegen in diesem Bereich keine streifenförmigen Domänen mit 1 : 1 – Verhältnis wie bei den entzwilligten Lamellenstrukturen nach dem thermo-mechanischen Trainieren vor, sondern große Magnetstrukturen mit kleinen, unregelmäßig angeordneten Domänenlinien. Eine magnetfeldinduzierte Dehnung über die weitere Entzwilligung dieses Bereiches kann daher ausgeschlossen werden.

### 5.1.5 Zusammenfassung

Die Schlussfolgerungen über das Auftreten eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes in der untersuchten Co-Ni-Ga Legierung werden in Tabelle 5.1 für die verschiedenen Behandlungszustände zusammengefasst.

Im Ausgangszustand kann kein spannungsunterstützter magnetischer Formgedächtniseffekt über eine Zwillingsgrenzenverschiebung hervorgerufen werden. Das für den magnetischen Formgedächtniseffekt notwendige 1 : 1 – Verhältnis zwischen Zwillings-

und magnetischen Domänenstrukturen ist zwar vorhanden, aber die Spannung zur Verschiebung von Zwillingsgrenzen ( $\sigma_{ZV}$ ) ist zu hoch.

**Tabelle 5.1: Auftreten eines magnetischen Formgedächtniseffektes bei Vorspannen der [001]-orientierten Co-Ni-Ga Druckproben bis  $\sigma_{krit}^{A \rightarrow M}$  abhängig vom Behandlungszustand und der magneto-mikrostrukturellen Kopplung**

Behandlungszustand	Mikrostruktur ( $\sigma_{ZV}$ )	Magnetstruktur (1 : 1)	magn. Effekt	Bedingung/ Größe
Ausgangszustand	-	✓	-	
thermo-mechanisch trainiert	✓	✓	✓	bei höherer Dehnung, ca. 1 %
Homogenisiert Zyklus 1	(-)	-	-	
Homogenisiert Zyklus 2	✓	-	-	
Gealtert Bereich 1	(-)	✓	-	
Gealtert Bereich 2	✓	(✓) <sup>1</sup>	(✓) <sup>2</sup>	verschiedene magnetische Eigenschaften in Bereich 1 und 2; ab $\sigma_{krit2}^{A \rightarrow M}$ ca. 2%

<sup>1</sup> Vorliegen von 180° Domänen

<sup>2</sup> über MR / ME

(-) keine genaue Aussage möglich

Durch das thermo-mechanische Trainieren konnte jedoch die Spannung zur Verschiebung von Zwillingsgrenzen bei gleichzeitigem Vorliegen eines 1 : 1 – Verhältnisses zwischen Domänen- und Zwillingsstruktur gesenkt werden, so dass ab einer höheren Dehnung ab ca. 3 % ein spannungsunterstützter magnetischer Formgedächtniseffekt über die Verschiebung von Zwillingsgrenzen auftreten kann. Die hierbei resultierende magnetfeldinduzierte Dehnung kann bis zu ca. 1 % betragen.

Nach dem Homogenisieren wurde eine instabile Entwicklung der Mikrostruktur von Zyklus zu Zyklus beobachtet. Wenn die Mikrostruktur nach Zyklus 2 stabilisiert werden kann, dann kann es zu einem Wachstum der Zwillingsvarianten  $V_1^*$  und  $V_2^*$  über MR kommen, da diese eine höhere magnetische Anisotropie als die Zwillingsvarianten  $V_1$  und  $V_2$  besitzen. Allerdings wurde bei der spannungsinduzierten martensitischen

Umwandlung MR nicht beobachtet, sondern es setzte ME in Martensitstrukturen bestehend aus den Zwillingsvarianten  $V_1^*$  und  $V_2^*$  ein. Daher ist es eher unwahrscheinlich, dass MR bei Anlegen eines Magnetfeldes auftreten wird. ME kann auch bei Anlegen eines Magnetfeldes ausgeschlossen werden, da kein 1 : 1 - Verhältnis zwischen Zwillings- und Domänenstrukturen vorliegt. Der homogenisierte Zustand ist für magnetische Formgedächtnisanwendungen daher nicht geeignet.

Das Altern unter Anlegen einer externen Spannung hat zu Beginn der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung die Bildung von zwei unterschiedlichen Bereichen zur Folge. Ein spannungsunterstützter magnetischer Effekt kann in diesem Behandlungszustand nur auftreten, wenn sich die magnetischen Eigenschaften der Martensitstrukturen aus Bereich 1 und Bereich 2 unterscheiden und dadurch die Martensitstrukturen aus Bereich 2 in einem Magnetfeld stabilisiert werden. Dann könnten die Martensitstrukturen aus Bereich 2 wie im Falle der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung über MR / ME wachsen und aus der Eliminierung der Martensitstrukturen aus Bereich 1 würde eine Dehnung von ca. 2 % resultieren.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die thermo-mechanisch trainierten Co-Ni-Ga-Proben das größte Potential für magnetische Formgedächtnisanwendungen besitzen. Allerdings müsste weiterhin der Bereich von ME (bei gleicher magnetischer Domänenstruktur) vergrößert werden. Ein Ansatzpunkt könnte hier die Veränderung der Trainierparameter wie Zyklenanzahl oder Spannung sein.

## 5.2 Legierungssystem Ni-Fe-Ga

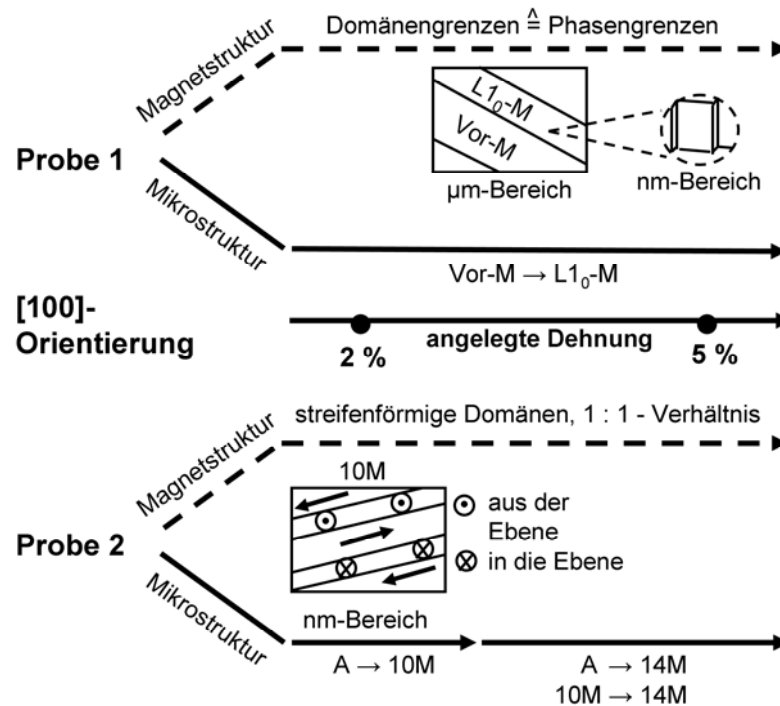
Beim Legierungssystem Ni-Fe-Ga wurden zwei verschiedene Orientierungen im Ausgangszustand untersucht. Die Ergebnisse (Kapitel 4.2) zeigen, dass die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften für die beiden gewählten Orientierungen [100] und [123] sehr unterschiedlich sind. Daher ist auch die magneto-mikrostrukturelle Kopplung, welche für das Vorkommen des magnetischen Formgedächtniseffektes ein entscheidendes Kriterium ist, in beiden Orientierungen sehr verschieden. Das Vorkommen des magnetischen Formgedächtniseffektes wird zunächst in Kapitel 5.2.1 für die [100]-orientierten Proben und anschließend in Kapitel 5.2.2 für die [123]-orientierten Proben diskutiert. Die Schlussfolgerungen werden in Kapitel 5.2.3 kurz zusammengefasst.

### 5.2.1 [100]-Orientierung

Die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften sind nicht nur für die beiden Orientierungen sehr unterschiedlich, sondern auch die [100]-orientierten Proben untereinander zeigen aufgrund von mikrostrukturellen Unterschieden nicht das gleiche Verhalten (Abbildung 5.5).

Bei Probe 1 liegt bei Raumtemperatur bereits eine martensitische Vorstufenphase vor, welche spannungsinduziert in  $L1_0$ -Martensit umwandelt (Abbildung 5.5, oberer Teil). Diese kleinen strukturellen Modulierungen im kubischen Gitter haben einen großen Effekt auf die Konfiguration der magnetischen Domänen. Anstelle der Bildung von magnetischen Domänen mit alternierenden Magnetisierungsrichtungen von einer Zwillingsvariante zur nächsten fallen die Domänengrenzen mit den Phasengrenzen zusammen und das Wachstum der Martensitphase resultiert in der Bildung einer der Einzeldomänenstruktur ähnlichen Magnetstruktur.

Probe 2 dagegen zeigt eine Zwischenstufenumwandlung mit Bildung von modulierten Martensitstrukturen während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung. Zunächst bildet sich aus der Austenitphase 10M-Martensit, welcher anschließend bei höheren Dehnungen in 14M-Martensit umwandelt. Gleichzeitig bildet sich aus Restaustenit 14M-Martensit. Die Bildung von 10M-Martensit resultiert in der Generierung von kleinen  $90^\circ$  Domänenstrukturen, welche im Allgemeinen für alternierende Zwillingsstrukturen entstehen (Abbildung 5.3, unterer Teil) [57].



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften der [100]-orientierten Ni-Fe-Ga Proben 1 und 2 während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung

Dieses ungleiche Verhalten der beiden Proben spiegelt eine unterschiedliche magneto-mikrostrukturelle Kopplung wider. Daher sind auch die Ansätze für das Vorkommen des magnetischen Formgedächtniseffektes verschieden.

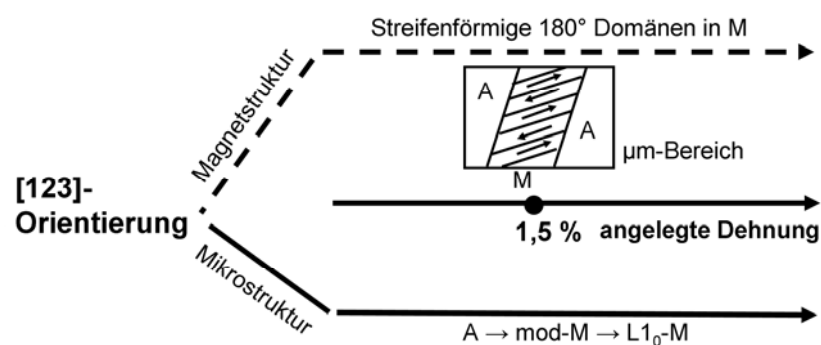
Eine magnetfeldinduzierte Dehnung über die Verschiebung von Zwillingsgrenzen kann in Probe 1 nicht erzeugt werden, da das hierfür notwendige 1 : 1 – Verhältnis zwischen Zwillings- und magnetischen Domänenstrukturen nicht beobachtet worden ist. Weiterhin zeigen Berechnungen basierend auf der Energieminimierungstheorie, dass für die [100]-Orientierung in Druckrichtung ein Beitragen von Entzwilligung zur Gesamtdehnung während der martensitischen Umwandlung zu L1<sub>0</sub>-Martensitstrukturen vernachlässigbar ist [28]. Es kommt daher in der [100]-orientierten Probe 1 zu keiner spannungsinduzierten Verschiebung von Zwillingsgrenzen während der Druckversuche und wegen der Analogie kann auch davon ausgegangen werden, dass es auch bei Anlegen eines Magnetfeldes zu keiner Zwillingsgrenzenverschiebung kommt.

Jedoch kann Probe 2 eine magnetfeldinduzierte Zwillingsgrenzenverschiebung unter einer externen Spannung (so groß wie die kritische Spannung zur Bildung von SIM)

zeigen, da diese Probe ein 1 : 1 – Verhältnis zwischen Zwillings- und Magnetstruktur aufweist. Die magnetische Domänenstruktur ist in diesem Fall magnetomikrostrukturell mit der Zwillingsstruktur gekoppelt. Wenn die magnetische Anisotropie der Zwillingsvarianten und die Richtungsänderung der Magnetisierung an der Zwillingsgrenze ausreichend hoch sind, dann kann das Anlegen eines Magnetfeldes eine Verschiebung von Zwillingsgrenzen und/oder eine Umwandlung von 10M- in 14M-Martensit bewirken. Allerdings ist die bis jetzt berichtete magnetfeldinduzierte Dehnung für eine Ni-Fe-Ga-Legierung sehr klein (0,02 % bei 5 K), welche auf eine geringe Mobilität der Zwillingsgrenzen bei dieser tiefen Temperatur zurückgeführt wurde [29]. Jedoch steigt die Mobilität der Zwillingsgrenzen mit Erhöhung der Temperatur an und diese könnte bei RT ausreichend hoch sein, um eine magnetfeldinduzierte Dehnung unter einer externen Druckspannung hervorzurufen.

### 5.2.2 [123]-Orientierung

In den [123]-orientierten Proben bildet sich schon bei geringen Dehnungen im Plateaubereich eine einzelne, unmodulierte Martensitvariante während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung. In diesen Martensitstrukturen formieren sich streifenförmige 180° Domänenstrukturen, während in Restaustenitbereichen die Einzel-domänenstruktur unverändert bleibt (Abbildung 5.6).



**Abbildung 5.6:** Schematische Darstellung der mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung in den [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben

Die Reduzierung der Verzerrungsenergie während der spannungsinduzierten Umwandlung wird sehr wahrscheinlich nicht über interne Zwillingsbildung in Martensit-



strukturen getragen. Eine Zwillingsbildung ist jedoch notwendig für den magnetischen Formgedächtniseffekt. Daher kann der magnetische Formgedächtniseffekt in den [123]-orientierten Proben nicht hervorgerufen werden.

### **5.2.3 Zusammenfassung**

Das Potential für magnetische Formgedächtnisanwendungen bringen nur die [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben mit Bildung von modulierten Martensitstrukturen mit. Für praktische Aktoranwendungen ist jedoch eine Stabilisierung des pseudoelastischen Verhaltens notwendig. Eine Temperaturänderung, ein thermo-mechanisches Trainieren oder eine Wärmebehandlung wie das Homogenisieren mit anschließender Ordnungsglühung sind Möglichkeiten, um eine stabile Spannungs-Dehnungs-Antwort mit Bildung von modulierten Martensitstrukturen zu erhalten.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die magneto-mikrostrukturelle Kopplung in einkristallinen ferromagnetischen Co-Ni-Ga und Ni-Fe-Ga Formgedächtnislegierungen während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung untersucht, um Aussagen über das Vorkommen eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes in diesen Legierungssystemen treffen zu können.

Zur experimentellen Ermittlung der magneto-mikrostrukturellen Kopplung wurden spezielle Lastrahmen entwickelt, die es ermöglichten, *in-situ* Versuche bei ausgewählten Dehnungszuständen durchzuführen. So konnte die mikrostrukturelle Entwicklung mittels OM/EBSD und die dazugehörigen magnetischen Domänenstrukturen mittels MFM in Abhängigkeit von der angelegten mechanischen Spannung untersucht werden.

Bei der Co-Ni-Ga-Versuchsreihe wurden ausschließlich Einkristalle mit [001] Orientierung für die *in-situ* Versuche verwendet. Neben der Charakterisierung des Ausgangszustandes, wurde auch der Einfluss verschiedener Behandlungsverfahren auf die magneto-mikro-strukturelle Kopplung analysiert. Ziel war es, die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften so zu verändern, dass notwendige Voraussetzungen für das Vorkommen eines magnetischen Formgedächtniseffektes wie ein 1 : 1 – Verhältnis zwischen Zwillings- und Domänenstruktur und eine geringe Spannung zur Verschiebung der Zwillingsgrenzen erfüllt werden.

Im Ausgangszustand bildet sich während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung eine einzelne Martensitstruktur, deren Zwillingsvarianten magneto-mikrostrukturell mit der Magnetstruktur in Form von Mikrodomänen mit alternierenden Magnetisierungsrichtungen von einer Zwillingsvariante zur nächsten gekoppelt ist. Das notwendige 1 : 1 – Verhältnis zwischen den Zwillingsvarianten und der Domänenstruktur liegt somit vor, jedoch ist die Spannung zur Verschiebung der Zwillingsgrenzen zu hoch. Folglich kann kein spannungsunterstützter magnetischer Formgedächtniseffekt im Ausgangszustand hervorgerufen werden.

Die verschiedenen Behandlungsverfahren verändern aber die mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften des Ausgangszustandes und es ergibt sich für jeden untersuchten Zustand eine andere magneto-mikrostrukturelle Kopplung.

So senkt das thermo-mechanische Trainieren die Spannung zur Verschiebung der Zwillingsgrenzen, so dass bei höheren Dehnungen ME auftritt. Im Bereich der Entzwilligung liegt ein 1 : 1 – Verhältnis zwischen den Zwillingsvarianten und der Domänenstruktur vor. Folglich kann ein spannungsunterstützter magnetischer Formgedächtniseffekt nach dem thermo-mechanischen Trainieren auftreten. Allerdings ist der Bereich der Entzwilligung sehr klein und daher würde auch die resultierende Dehnung bei Anlegen eines Magnetfeldes gering sein.

Der Bereich der Entzwilligung kann zwar durch ein Homogenisieren vergrößert werden, allerdings zeigen die Zwillingsstrukturen in diesem Bereich kein 1 : 1 – Verhältnis zu den magnetischen Domänenstrukturen wie nach dem thermo-mechanischen Trainieren. Daher besteht nach dem Homogenisieren nicht mehr die Möglichkeit eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes.

Im letzten Versuchsabschnitt wurden die Co-Ni-Ga-Proben unter Spannung gealtert. Dies resultiert in der Bildung einer Mikrostruktur besteht aus zwei unterschiedlichen Bereichen, in denen sich die Zwillingsvarianten mit unterschiedlichen Volumenanteilen und Wachstumsrichtungen angeordnet haben. Ein spannungsunterstützter magnetischer Effekt kann im gealterten Zustand nur auftreten, wenn sich die magnetischen Eigenschaften der Martensitstrukturen in den beiden Bereichen unterscheiden. Dann könnte es ähnlich wie bei der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung zu einem bevorzugtem Wachstum von Martensitstrukturen über MR/ME kommen.

Beim Legierungssystem Ni-Fe-Ga konzentrierten sich die *in-situ* Versuche auf den Ausgangszustand; es wurden jedoch zwei verschiedene Orientierungen [100] und [123] untersucht.

Die Ergebnisse spiegeln nicht nur für die beiden untersuchten Orientierungen eine unterschiedliche Entwicklung der Mikro- und Magnetstruktur während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung wider, sondern auch die [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben untereinander zeigen nicht das gleiche Verhalten. Die unterschiedlichen mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften bei den [100]-orientierten Proben werden auf Unterschiede in der atomaren Ordnung zurückgeführt. Diese bewirkt, dass in einigen Ni-Fe-Ga-Proben bereits bei Raumtemperatur eine martensitische Vorstufenphase vorliegt, welche spannungsinduziert in eine einzelne unmodulierte Martensitstruktur umwandelt. Das für eine magnetfeldinduzierte Dehnung

notwendige 1 : 1 – Verhältnis ist für diese Ni-Fe-Ga-Proben nicht vorhanden und diese sind somit nicht für magnetische Formgedächtnisanwendungen geeignet.

Andere [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben dagegen zeigen eine Zwischenstufenumwandlung mit Bildung von modulierten Martensitstrukturen während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung. Die Bildung dieser modulierten Martensitstrukturen resultiert in der Generierung von kleinen 90° Domänenstrukturen mit 1 : 1 – Verhältnis zu den Zwillingstrukturen. Daher kann eine magnetfeldinduzierte Zwillingsgrenzenschiebung unter einer externen Spannung in [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben auftreten.

Im Gegensatz zu den [100]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben bildet sich während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung in Ni-Fe-Ga-Proben mit [123] Orientierung eine einzelne, unmodulierte Martensitstruktur, die keine innere Verzwilligung aufweist. Da jedoch eine Zwillingbildung für den magnetischen Formgedächtniseffekt notwendig ist, kann dieser in den [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben nicht hervorgerufen werden.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass der magnetische Formgedächtniseffekt in den untersuchten Legierungssystemen Co-Ni-Ga und Ni-Fe-Ga nur unter Erfüllung bestimmter Bedingungen auftreten kann. Das größte Potential für magnetische Formgedächtnisanwendungen besitzen Co-Ni-Ga-Legierungen nach dem thermomechanischen Trainieren, wenn der Bereich von ME durch Modifikation der Trainierparameter bei gleichbleibender Domänenstruktur mit 1 : 1 – Verhältnis zu den Zwillingvarianten vergrößert werden kann. Beim Legierungssystem Ni-Fe-Ga können nur [100]-orientierte Proben mit Bildung von modulierten Martensitstrukturen die Voraussetzungen für das Vorkommen eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes erfüllen. Für praktische Aktoranwendungen müssen jedoch zunächst geeignete Behandlungsverfahren gefunden werden, die das pseudoelastische Verhalten unter Bildung von modulierten Martensitstrukturen stabilisieren.

## 7 Ausblick

Der magnetische Formgedächtniseffekt kann in den untersuchten Legierungssystemen Co-Ni-Ga und Ni-Fe-Ga nur unter Erfüllung bestimmter Bedingungen auftreten. Bei der Co-Ni-Ga-Legierung muss der Bereich von ME durch Modifikation der Trainierparameter bei gleichbleibender Domänenstruktur mit 1 : 1 – Verhältnis zu den Zwillingsstrukturen vergrößert werden. Hierzu sind weitere *in-situ* Versuchsreihen notwendig. Auch bei der Ni-Fe-Ga-Legierung mit [100]-Orientierung ergibt sich weiterer Untersuchungsbedarf. Das pseudoelastische Verhalten unter Bildung von modulierten Martensitstrukturen muss für Aktoranwendungen stabilisiert werden. Außerdem wäre es sehr interessant, die Beweglichkeit der Zwillingsgrenzen und die Veränderung der magnetischen Domänenstrukturen während der gesamten spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung zu untersuchen. Zur Klärung dieser Eigenschaften sind auch hier weitere *in-situ* Versuche erforderlich.

Weiterhin sollten nach erfolgreicher Einstellung der zuvor beschriebenen Bedingungen die in Kapitel 5 diskutierten Schlussfolgerungen über das Auftreten eines spannungsunterstützten magnetischen Formgedächtniseffektes experimentell überprüft werden. Die servohydraulische Prüfmaschine muss für diese Untersuchungen um ein externes Magnetfeld erweitert werden. Dann kann ermittelt werden, ob zusätzliche magnetfeldinduzierte Dehnungen zu den pseudoelastischen in den untersuchten Legierungssystemen hervorgerufen werden können.

Neben dem magnetischen Formgedächtniseffekt über die Verschiebung von Zwillingsgrenzen in der Martensitphase gibt es noch eine weitere Möglichkeit eine magnetfeldinduzierte Dehnung in den untersuchten ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen hervorzurufen. So kann das Anlegen eines Magnetfeldes eine martensitische Phasenumwandlung bewirken [14]. Dieser Mechanismus verläuft analog der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung bei konventionellen Formgedächtnislegierungen. Das Magnetfeld würde die ferromagnetische Martensitphase stabilisieren. Allerdings sind die benötigten Magnetfeldstärken für praktische Anwendungen viel zu groß.

Die Magnetfeldstärken können aber bei gleichzeitigem Anlegen einer äußeren mechanischen Spannung reduziert werden. So sind in einigen Ni-Mn-Ga-Legierungen

spannungsunterstützte magnetfeldinduzierte martensitische Phasenumwandlungen möglich [83]. Das Magnetfeld bewirkt hierbei einen Anstieg der kritischen Spannung zur Bildung von SIM. Dies kann zu einer Separation der Spannungs-Dehnungs-Kurven mit und ohne äußeres Magnetfeld führen, d. h. dass das pseudoelastische Plateau und die Spannungshysterese mit äußerem Magnetfeld im Gesamten oberhalb der Kurve ohne Magnetfeld liegen. Diese Separation ermöglicht eine reversible spannungsunterstützte magnetfeldinduzierte martensitische Phasenumwandlung allein durch An- und Ausschalten des Magnetfeldes. Diese kann auf zwei verschiedenen Wegen hervorgerufen werden. Erstens kann der Einkristall in einem Magnetfeld mit einer Spannung, welche oberhalb der kritischen Spannung zur Bildung von SIM ohne Magnetfeld, aber noch unterhalb der kritischen Spannung zur Rückumwandlung mit Magnetfeld liegt, belastet werden. Wird nun das Magnetfeld ausgeschaltet, so setzt eine spannungsinduzierte martensitische Umwandlung ein, da die Austenitphase bei dieser Spannung nicht stabil ist. Bei Wiederanschalten des Magnetfeldes ist dagegen die Austenitphase wieder stabiler und die Rückumwandlung setzt ein. So kann die Hin- und Rückumwandlung bei konstanter Spannung zyklisch durch An- und Ausschalten des Magnetfeldes induziert werden. Umgekehrt kann der Einkristall ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes oberhalb der kritischen Spannung zur Bildung von SIM belastet werden, so dass der Austenit spannungsinduziert in Martensit umwandelt. Bei Anlegen eines Magnetfeldes setzt die Rückumwandlung ein, da der Martensit unter dem Magnetfeld nicht stabil ist.

Um zu überprüfen, ob die hier untersuchten Co-Ni-Ga- und Ni-Fe-Ga-Legierungen eine reversible spannungsunterstützte magnetfeldinduzierte martensitische Phasenumwandlung zeigen können, muss der Einfluss von Magnetfeldern auf das pseudoelastische Verhalten untersucht werden. Wird die kritische Spannung zur Bildung von SIM erhöht, so muss diejenige Temperatur gefunden werden, bei der eine vollständige Separation der Kurvenverläufe erfolgt und die Möglichkeit einer reversiblen magnetfeldinduzierten martensitischen Phasenumwandlung bei konstanter äußerer Spannung besteht.

Für die vorher genannte Versuchsreihe sind Co-Ni-Ga-Proben im Ausgangs- und im thermo-mechanisch trainierten Zustand sowie Ni-Fe-Ga-Proben mit [001]-Orientierung nach einer geeigneten stabilisierenden Behandlung zu bevorzugen, da die in dieser Arbeit aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Kurven einen geringen Reibungswiderstand gegen die Verschiebung von Phasengrenzen und ein nahezu perfektes

pseudoelastisches Verhalten widerspiegeln. Die homogenisierten und die unter Spannung gealterten Co-Ni-Ga-Druckproben sind weniger für eine reversible spannungsunterstützte magnetfeldinduzierte martensitische Phasenumwandlung geeignet, da die Spannungs-Dehnungs-Antwort nach dem Homogenisieren nicht stabil ist und im Falle der gealterten Proben die Bildung von SIM zu wesentlich höheren Spannungsniveaus verschoben worden ist. Bei den [123]-orientierten Ni-Fe-Ga-Proben dagegen ist der Reibungswiderstand gegen die Verschiebung von Phasengrenzen sehr hoch und die Bildung von Versetzungen führte während der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung zu einer Degradation der reversiblen Dehnungen. Diese Eigenschaften sind sehr ungünstig für Aktoranwendungen, die auf einer reversiblen magnetfeldinduzierten martensitischen Phasenumwandlung bei konstanter äußerer Spannung basieren.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kanter, R. C. O'Handley, V. V. Kokorin: „*Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni<sub>2</sub>MnGa Single Crystals*”, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1966-1968.
- [2] O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko: „*Giant Field-Induced Reversible Strain in Magnetic Shape Memory NiMnGa Alloy*”, IEEE Trans. Magn. 36 (2000) 3266-3268.
- [3] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko: „*Giant Magnetic-Field-Induced Strain in NiMnGa Seven-Layered Martensitic Phase*”, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1746-1748.
- [4] R. D. James, M. Wuttig: „*Magnetostriction of Martensite*”, Philos. Mag. A 77 (1998) 1273-1299.
- [5] T. Fukuda, T. Sakamoto, T. Kakeshita, T. Takeuchi, K. Kishio: „*Rearrangement of Martensite Variants in Iron-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys under Magnetic Field*”, Mater. Trans. 45 (2004) 188-192.
- [6] R. C. O'Handley: „*Model for Strain and Magnetization in Magnetic Shape-Memory Alloys*”, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3263-3270.
- [7] Q. Pan, R. D. James, „*Micromagnetic Study of Ni<sub>2</sub>MnGa under Applied Field*”, J. Appl. Phys. 87 (2000) 4702-4706.
- [8] Q. Pan, J. W. Dong, C. J. Palmstrøm, J. Cui, R. D. James: „*Magnetic Domain Observations of Freestanding Singel Crystal patterned Ni<sub>2</sub>MnGa Films*”, J. Appl. Phys. 91 (2002) 7812-7814.
- [9] Y. Ge, O. Söderberg, S. P. Hannula, V. K. Lindroos: „*Investigation of Magnetic Domains in Ni-Mn-Ga Alloys with a Scanning Electron Microscope*”, Smart Mater. Struct. 14 (2005) S211-S215.
- [10] M. R. Sullivan, D. Ateya, S. J. Pirota, A. A. Shah, G. H. Wu, H. D. Chopra: „*In-situ Study of Temperature Dependent Magnetoelastoc Correlated Behavior in Ferromagnetic Shape Memory Alloys*”, J. Appl. Phys. 95 (2004) 6951-6953.
- [11] Y. Murakami, D. Shindo, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida: „*Magnetic Domain Structures in Co-Ni-Al Shape Memory Alloys Studied by Lorentz Microscopy and Electron Holography*“, Acta Mater. 50 (2002) 2173-2184.



- [12] Y. Murakami, D. Shindo, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida: „*Magnetic Domain Structure in a Ferromagnetic Shape Memory Alloy Ni<sub>51</sub>Fe<sub>22</sub>Ga<sub>27</sub> Studied by Electron Holography and Lorentz Microscopy*“, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3695-3697.
- [13] Y. Murakami, D. Shindo, T. Sakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita: „*Magnetic Domain Structure in the Presence of Very Thin Martensite Plates: Electron Holography Study on a Thin-Foil Fe-32.2 at.%Pd alloy*“, Acta Mater. 54 (2006) 1233-1239.
- [14] R. C. O’Handley, S. M. Allen: „*Shape-Memory Alloys, Magnetically Activated Ferromagnetic Shape-Memory Alloys*“, in Encyclopedia of Smart Materials, Band 2, Wiley-Interscience Publication, New York (2002) 936-951.
- [15] R. C. O’Handley: „*Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*“, Wiley-Interscience Publication, New York (2000) 259-261.
- [16] C. P. Henry, D. Bono, D. Feuchtwanger, S. M. Allen, R. C. O’Handley: „*ac field-induced actuation of single crystal Ni–Mn–Ga*“, J. Appl. Phys. 91 (2002) 7810-7811.
- [17] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta: „*Ferromagnetic Shape Memory Alloys: Alternative to Ni-Mn-Ga*“, Mater. Sci. Eng. A 481-482 (2008) 57-65.
- [18] K. Oikawa, T. Ota, Y. Imano, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida: „*Phase Equilibria and Phase Transition of co-Ni-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System*“ J. Phase. Equilib. Diffus. 27 (2006) 75-82.
- [19] K. Oikawa, T. Omori, Y. Sutou, H. Morito, R. Kainuma, K. Ishida: „*Phase Equilibria and Phase Transition of the Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System*“, Metall. Mater. Trans. A 38A (2007) 767-776.
- [20] M. Wuttig, J. Li, C. Craciunescu: „*A New Ferromagnetic Shape Memory Alloy System*“, Scripta. Mater. 44 (2001) 2393-2397.
- [21] K. Oikawa, T. Ota, F. Gejima, T. Ohmori, R. Kainuma, K. Ishida: „*Phase Equilibria and Phase Transformation in New B2-type Ferromagnetic Shape memory Alloys of CoNiGa and Co-Ni-Al Systems*“, Mater. Trans. 42 (2001) 2472-2475.
- [22] V. A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, A. E. Perekos: „*Martensitic Transformation in a Ferromagnetic Co-Ni-Ga Single Crystal*“, Mater. Sci. Eng. A 378 (2004) 357-360.

- [23] J. Dadda, H. J. Maier, I. Karaman, H. E. Karaca, Y. I. Chumlyakov: „*Pseudoelasticity at Elevated Temperatures in [001] Oriented  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  Single Crystals Under Compression*“, Scripta. Mater. 55 (2006) 663-666.
- [24] J. Dadda, D. Canadinc, H. J. Maier, I. Karaman, H. E. Karaca, Y. I. Chumlyakov: „*Stress-strain-temperature behaviour of [001] single crystals of  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  ferromagnetic shape memory alloy under compression*“, Phil. Mag. 87 (2007) 2313-2322.
- [25] J. Dadda, H. J. Maier, D. Niklasch, I. Karaman, H. E. Karaca, Y. I. Chumlyakov: „*Pseudoelasticity and Cyclic Stability in  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  Shape Memory Alloy Single Crystals at Ambient Temperature*“, Metall. Mater. Trans. A 39A (2008) 2026-2039.
- [26] K. Oikawa, T. Ota, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi, K. Ishida: „*Magnetic and Martensitic phase Transitions in Ferromagnetic Ni-Ga-Fe Shape Memory Alloys*“, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 5201-5203.
- [27] K. Oikawa, T. Ota, Y. Sutou, T. Ohmori, R. Kainuma, K. Ishida: „*Magnetic and Martensitic Phase Transformations in a  $Ni_{54}Ga_{27}Fe_{19}$  Alloy*“, Mater. Trans. 43 (2002) 2360-2362.
- [28] R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, H. J. Maier: „*Inter-martensitic transitions in Ni-Fe-Ga single crystals*“, Acta Mater. 55 (2007) 4867-4876.
- [29] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa: „*Magnetic-Field-Induced Strain of Fe-Ni-Ga in Single-Variant State*“, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4993-4995.
- [30] Y. Li, C. Jiang, T. Liang, Y. Ma, H. Xu: „*Martensitic Transformation and Magnetization of Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape Memory Alloys*“, Scripta Mater. 48 (2003) 1255-1258.
- [31] M. Sato, T. Okazaki, Y. Furuya, M. Wuttig: „*Magnetostrictive and Shape Memory Properties of Heusler Type  $Co_2NiGa$  Alloys*“, Mater. Trans. 44 (2003) 372-376.
- [32] M. De Graef, Y. Kishi, Y. Zhu, M. Wuttig: „*Lorentz Study of Magnetic Domains in Heusler-Type Ferromagnetic Shape memory Alloys*“, J. Phys. IV 112 (2003) 993-996.
- [33] A. Saxena, T. Castán, M. Porta, Y. Kishi, T. A. Lograsso, D. Viehland, M. Wuttig, M. De Graef: „*Origin of magnetic and Magnetoelastic Tweedlike*

- Precursor Modulations in Ferroic Materials*“, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 197203-1-4.
- [34] H. D. Chopra, M. R. Sullivan: „*Method to Study Temperature and Stress Induced Magnetic Transitions*“, Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 013910-1-6.
- [35] M. R. Sullivan, S. J. Pirota, V. A. Chernenko, G. H. Wu, G. Balasubramaniam, S. Z. Hua, H. D. Chopra: „*Magnetic Mosaics in Crystalline Tiles: The Novel Concept of Polymagnets*“, Int. J. Appl. Electromag. Mech. 22 (2005) 11-23.
- [36] Y. Murakami, D. Shindo, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida: „*Microstructural Change Near the Martensitic Transformation in a Ferromagnetic Shape memory Alloy Ni<sub>51</sub>Fe<sub>22</sub>Ga<sub>27</sub> Studied by Electron Holography*“, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 6170-6172.
- [37] O. Heczko: „*Magnetic Shape Memory Effect and Magnetic Reversal*“, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 787-794.
- [38] B. Hillebrands, S. Blügel: „*Magnetismus*“, in Bergmann, Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Walter de Gruyter, Berlin, 2. Auflage (2005) 416-445.
- [39] C. Kittel: „*Physical Theory of Ferromagnetic Domains*“, Rev. Mod. Phys. 21 (1949) 541-583.
- [40] R. Kleiner: „*Magnetische Ordnung*“, Vorlesungsskript Experimentalphysik V, Universität Tübingen, Kapitel 5.4 (WS 03/04) 267.
- [41] E. Jäger, R. Perthel: „*Magnetische Eigenschaften von Festkörpern*“, Akademie Verlag, Berlin, 2. Auflage (1996) 27-102.
- [42] C. Kittel: „*Einführung in die Festkörperphysik*“, Oldenbourg Verlag, München, 14. Auflage (2006) 356-387.
- [43] [www.wz.tu-freiberg.de/mk/Dokumente/Festkoerperphysik/Vorlesung18.ppt](http://www.wz.tu-freiberg.de/mk/Dokumente/Festkoerperphysik/Vorlesung18.ppt) (Stand 11/2208).
- [44] P. Weiss: „*L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*“, J. de Phys. Rad. 6 (1907) 661-690.
- [45] C. M. Wayman, T. W. Duerig: „*An Introduction to Martensite and Shape Memory*“, in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, London (1990) 3-20.
- [46] K. Otsuka, C. M. Wayman: „*Introduction*“ and „*Mechanisms of Shape memory Effect and Superelasticity*“, in Shape Memory Materials; Cambridge University Press, Cambridge (1998) 1-48.

- [47] G. Gottstein: „*Physikalische Grundlagen der Materialkunde*“, Springer, Berlin, 2. Auflage (2001).
- [48] H. Schumann: „Korrespondenzen bei Scherumwandlungen in Stählen“, *Kristall und Technik* 12 (1976) 949-960.
- [49] M. S. Wechsler, D. S. Liebermann, T. A. Read: „*On the Theory of the Formation of Martensite*“, *Trans. AIME* 197 (1953) 1503-1515.
- [50] H. J. Maier: „*Physikalische Grundlagen der Martensitischen Phasenumwandlungen*“, Vorlesungsskript Funktionswerkstoffe, Universität Paderborn, Kapitel 7 (SS 08) 53-55.
- [51] E. Patoor, D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, L. C. Brinson, X. Gao: „*Shape Memory Alloys, Part I: General Properties and Modeling of Single Crystals*“, *Mech. Mater.* 38 (2006) 391-429.
- [52] K. Gall, J. Tyber, V. Brice, C. P. Frick, H. J. Maier, N. Morgan: „*Tensile Deformation of NiTi Wires*“, *J. Biomed. Mater. Res.* 75 A (2005) 810-823.
- [53] G. Eggeler: „*Formgedächtnislegierungen – Metalle erinnern sich*“, Rubin 1/03, Wissenschaftsmagazin der Ruhr-Universität Bochum ([http://www.ruhr-uni-bochum.de/rubin/rbin1\\_03/pdf/beitrag6\\_ing.pdf](http://www.ruhr-uni-bochum.de/rubin/rbin1_03/pdf/beitrag6_ing.pdf)) (Stand 12/2008).
- [54] J.M. Ball, R.D. James: „*Fine phase mixtures as minimizers of energy*“, *Arch. Rat. Mech. Anal.* 100 (1987) 13-52.
- [55] X.Y Zhang, L.C. Brinson, Q.P. Sun: „*The variant selection criteria in single-crystal CuAlNi shape memory alloys*“, *Smart Mater. Struct.* 9 (2000) 571-581.
- [56] B. Winzek: „*Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung von Mikroaktoren mit Formgedächtnisschichten auf der Basis von TiNi*“, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe (2000).
- [57] V. A. Chernenko, V. A. Lvov, S. Besseghini, Y. Murakami: „*Magnetic Domains in the Easy-Plane Ferromagnetic Martensite*“, *Scripta. Mater.* 55 (2006) 307-309.
- [58] D. Niklasch, H. J. Maier, I. Karaman: „*Design and application of a mechanical load frame for in situ investigation of ferromagnetic shape memory alloys by magnetic force microscopy*“, *Rev. Sci. Instrum.* 79 (2008) 113701-1-4.
- [59] TSL Operator's School, Course Manual (Stand 2005).
- [60] S. Chikazumi: „*Physics of Magnetism*“, John Wiley & Sons, New York (1964) 117.

- [61] Y. Sutou, N. Kamiya, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa: „*Stress-Strain Characteristics in Ni-Ga-Fe Ferromagnetic Shape Memory Alloys*“, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1275-1277.
- [62] J. Liu, H. Xie, Y. Yanqui, H. Zheng, J. Li: „*Microstructure Evolution in CoNiGa Shape Memory Alloys*“, J. Alloys and Compounds 420 (2006) 145-157.
- [63] Y. Tanka, K. Oikawa, Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida: „*Martensitic transition and superelasticity of Co–Ni–Al ferromagnetic shape memory alloys with  $\beta + \gamma$  two-phase structure*“, Mater. Sci. Eng. A 439-440 (2006) 1054-1060.
- [64] D. Niklasch, J. Dadda, H. J. Maier, I. Karaman: „*Magneto-microstructural coupling during stress-induced phase transformation in  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  ferromagnetic shape memory alloy single crystals*“, J. Mater. Sci. 43 (2008) 6890-6901.
- [65] M. R. Sullivan, H. D. Chopra: „*Temperature and Field-Dependent Evolution of Micromagnetic Structure in Ferromagnetic Shape Memory Alloys*“, Phys. Rev. B 70 (2004) 094427-1-8.
- [66] M. R. Sullivan, A. A. Shah, H. D. Chopra: „*Pathways of Structural and Magnetic Transitions in Ferromagnetic Shape Memory Alloys*“, Phys. Rev. B 70 (2004) 094428-1-8.
- [67] C. M. Liu, L. W. Chen: „*Digital phase-shifting atomic force microscope Moiré method*“, J. Phys. D 38 (2005) 1182-1189.
- [68] F. Su, J. Wei, Y. Liu: „*Removal of AFM moiré measurement errors due to non-linear scan and creep of probe*“, Nanotechnology 16 (2005) 1681-1686.
- [69] D. Y. Cong, Y. D. Zhang, Y. D. Wang, M. Humbert, X. Zhao, T. Watanabe, L. Zuo, C. Esling: „*Experiment and Theoretical Prediction of Martensitic Transformation Crystallography in a Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy*“, Acta Mater. 55 (2007) 4731-4740.
- [70] A. Huber, R. Schäfer: „*Magnetic Domains*“, Springer, Berlin Heidelberg (2000) 292-293 und 422-424.
- [71] Y. Ge, O. Heczko, O. Söderberg, S.P. Hannula: „*Magnetic Domain Evolution with Applied Field in a Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Alloy*“, Scripta Mater. 54 (2006) 2155-2160.
- [72] J. W. Edington: „*Interpretation of Transmission Electron Micrographs*“, Philips Technical Library, Band 3, Macmillan, London (1975) 59-65.

- [73] X. F. Dai, H. Y. Wang, G. D. Liu, Y. G. Wang, X. F. Duan, J. L. Chen, G. H. Wu: „*Effect of Heat Treatment on the Properties of Co<sub>50</sub>Ni<sub>20</sub>Ga<sub>30</sub> Ferromagnetic Shape memory Alloy Ribbons*“, J. Appl. Phys. D 39 (2006) 2886-2889.
- [74] D. Niklasch, H. J. Maier, I. Karaman, Y. I. Chumlyakov: „*In-Situ Characterization of Stress-Induced Martensite and Related Magnetic Domain Structure in Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy Single Crystals*“, Proc. of Internat. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT) 2008, im Druck.
- [75] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L. E. Tanner: „*Phonon Anomaly, Central Peak, and Microstructures in Ni<sub>2</sub>MnGa*“, Phys. Rev. B 51 (1995) 11310- 11314.
- [76] A. Planes, E. Obradó, A. Gonzàles-Comas, L. Mañosa: „*Premartensitic Transition Driven by Magnetoelastic Interaction in bcc Ferromagnetic Ni<sub>2</sub>MnGa*“, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3926-3929.
- [77] J. Q. Li, Z. H. Liu, H. C. Yu, M. Zhang, Y. Q. Zhou, G. H. Wu: „*Martensitic Transition and Structural Modulations in the Heusler Alloy Ni<sub>2</sub>FeGa*“, Solid State Commun. 126 (2003) 323-327.
- [78] L. Liu, S. Fu, Z. Liu, G. Wu, X. Sun, J. Li: „*Microstructure and Low-Temperature Phase Transition in Ni<sub>2</sub>FeGa Heusler Alloy*“, J. Alloys and Compounds 425 (2006) 176-180.
- [79] H. R. Zhang, C. Ma, H. F. Tian, G. H. Wu, J. Q. Li: „*Martensitic Transformation of Ni<sub>2</sub>FeGa Ferromagnetic Shape-Memory Alloy Studied via Transmission Electron Microscopy and Energy-Loss Spectroscopy*“, Phys. Rev. B 77 (2208) 214106-1-12.
- [80] T. M. Heil, M. A. Willard, W. T. Reynolds Jr.: „*The Effect of Composition and Aging on the Martensite and Magnetic Transformations in Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys*“, Metall. Mater Trans. A 38A (2007) 752-758.
- [81] R.F. Hamilton, H. Sehitoglu, Y. Chumlyakov, H. J. Maier: „*Stress dependence of the hysteresis in single crystal NiTi alloys*“, Acta Mater. 52 (2004) 3383-3402.
- [82] D. Canadinc, J. Dadda, H. J. Maier, I. Karaman, H. E. Karaca and Y. I. Chumlyakov: „*On the Role of the Cooling Rate and Crystallographic*

- Orientation on the Shape Memory Properties of CoNiAl Single Crystals under Compression*", Smart Mater. Struc. 16 (2007) 1006-1015.
- [83] H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, D. C. Lagoudas, Y. I. Chumlyakov, H. J. Maier: „*On the Stress-Assisted Magnetic-Field Induced Phase Transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloys*”, Acta. Mater. 55 (2007) 4253-4269.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
AFM	engl. Atomic Force Microscopy
EBSD	engl. Electron Backscatter Diffraction
EBSF	engl. Electron Backscatter Pattern
EDS	energie dispersives Röntgenspektrometer
DSC	engl. Differential Scanning Calorimetry
FGL	Formgedächtnislegierung
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
ME	Martensit-Entzwilligung
MFM	engl. Magnetic Force Microscopy
MR	Martensit-Reorientierung
OIM <sup>TM</sup>	engl. Orientation Imaging Microscopy
OM	optische Mikroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
SIM	spannungsinduzierter Martensit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
trz	tetragonal raumzentriert
WDS	wellenlängendispersives Röntgenspektrometer
XRD	engl. X-ray Diffraction



## Verzeichnis der Symbole

Symbol	Bedeutung
$A_f$	Austenitfinishtemperatur
$A_s$	Austenitstarttemperatur
$B_E$	Austauschfeld
$B_{ext}$	externes Magnetfeld
$\vec{B}_{Dipol}$	magnetisches Feld eines Dipolmomentes
$\vec{E}_{Dipol}$	magnetische Energie eines Dipolmomentes
$E_{therm}$	thermische Energie
$C$	Curie-Konstante
$G$	Gibbsche Energie
$G_c$	chemischer Energieterm
$G_e$	nicht-chemischer Energieterm (aus elastischer Verzerrung)
$G_{nc}$	nicht-chemischer Energieterm
$G_s$	nicht-chemischer Energieterm (aus Reibung und Defektbildung)
$H$	magnetische Feldstärke
$\Delta H$	latente Umwandlungswärme
$J$	Austauschintegral
$K_{al}$	Wellenlänge der Kupfer-Röntgenröhre
$K_u$	magnetische Anisotropiekonstante
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\vec{m}$	Dipolmoment
$\vec{M}$	Magnetisierung
$M^d$	obere Temperaturgrenze zur spannungsinduzierten Martensitbildung
$M_f$	Martensitfinishtemperatur
$M_s$	Martensitstarttemperatur
$M_s^\sigma$	kritische Temperatur zur Bildung von Martensit unter einer externen Spannung

Symbol	Bedeutung
$M^v$	Temperatur, bei der die kritische Umwandlungsdehnung und die Austenitstreckgrenze gleich groß sind
$\vec{r}$	Abstand zwischen Dipolmomenten
$s_1, s_2$	Elektronenspin 1 und 2
$T$	Temperatur
$T_0$	Gleichgewichtstemperatur
$T_C$	Curie-Temperatur
$\Delta T_S$	Unterkühlung
$U$	Wechselwirkungsenergie
$\alpha^+ / \alpha^-$	unterschiedlich orientierte Martensitvarianten
$\beta$	Austenitphase
$\varepsilon_0$	Umwandlungsdehnung
$\theta$	Braggsche Winkel
$\lambda$	temperaturabhängige Konstante
$\lambda$	Winkel zwischen der Richtung der Scherung und der Belastungsrichtung
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante
$\mu_B$	Bohr'sche Magnetron
$\sigma$	mechanische Spannung
$\sigma_{\text{krit}}^{\text{A} \rightarrow \text{M}}$	kritische Spannung zur Bildung von Martensit
$\sigma_{\text{krit}}^{\text{M} \rightarrow \text{A}}$	kritische Spannung zur Rücktransformation zu Austenit <sup>53</sup>
$\sigma^{Ms}$	kritische Spannung zur Bildung von Martensit
$\sigma_{\text{plateau}}$	Plateauspannung
$\sigma_{ZV}$	Spannung zur Verschiebung von Zwillingsgrenzen
$\Delta\sigma$	Spannungshysterese
$\varphi$	Drehung der Probe bei XRD-Messungen
$\chi$	Suszeptibilität
$\chi$	Winkel zwischen der Habitusebenennormalen und der Belastungsrichtung
$\psi$	Verkipfung der Probe bei XRD-Messungen

S. 139 Lebenslauf aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt; UB Paderborn 11.02.2010

## **Danksagungen**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mir diese Arbeit durch ihre Unterstützung ermöglicht haben. Dabei gilt mein besonderer Dank

Prof. Dr.-Ing. Hans-Jürgen Maier für die Übertragung und die hervorragende Betreuung dieser Arbeit,

Prof. Dr.-Ing. Eckhard Quandt für die Übernahme des Zweitgutachtens,

Prof. Dr. Ibrahim Karaman für die zahlreichen Diskussionen über magnetische Formgedächtnislegierungen,

dem gesamten Lehrstuhl für Werkstoffkunde für die nette Arbeitsatmosphäre,

und meinen Eltern die mir erst mein Studium ermöglicht haben und mir in der letzten Phase meiner Arbeit den Rücken freigehalten haben.

Mein größter Dank gilt meinem Mann für seine große Unterstützung in guten wie in schlechten Zeiten.