

# **Zyklische Stabilität unter Spannung ausgelagerter NiTi-Einkristalle**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER  
INGENIEURSWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)**

der Fakultät für Maschinenbau  
der Universität Paderborn

genehmigte Dissertation von

**Dipl. Wirt.-Ing.  
Sarah-Christin Weighardt**

aus Kassel

Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans Jürgen Maier  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Gunther Eggeler

Tag des Kolloquiums: 27. Januar 2017



## Kurzzusammenfassung / Abstract

In der vorliegenden Dissertation wurde der Einfluss des spannungsüberlagerten Auslagerns auf das pseudoelastische Verhalten einkristalliner NiTi-Formgedächtnislegierungen untersucht. Dazu wurden in [1 1 1]-Richtung orientierte Zug- und Druckproben spannungslos oder unter Spannung ausgelagert, um eine definierte Mikrostruktur mit einer unterschiedlichen Anzahl an  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungsvarianten zu erhalten. Es wurde beobachtet, dass das Degradationsverhalten durch Auslagern unter Zugspannungen im Vergleich zu spannungslosem Auslagern deutlich verbessert werden kann. Versuche mit unter Druckspannung ausgelagerten Proben zeigten allerdings einen großen Einfluss der kristallografischen Orientierung auf die zyklische Stabilität. Temperaturwechselversuche haben ergeben, dass nach einer spannungsüberlagerten Auslagerung geringere Unterkühlungen zur Umwandlung erforderlich sind. Mikrostrukturelle Untersuchungen zeigten, dass nach Auslagerung unter Spannung das Wachstum mindestens einer Variante unterdrückt wurde und eine Voreugsorientierung der sichtbaren Ausscheidungen vorhanden ist. Es wurde schließlich hergeleitet, dass die Spannungsfelder rund um die Ausscheidungen einen großen Einfluss auf die Martensitumwandlung und die Aktivierung bevorzugter Martensitvarianten und damit das Ermüdungsverhalten haben. Demnach verändert spannungsüberlagertes Auslagern die Mikrostruktur und beeinflusst somit die zyklische Stabilität positiv.

The present study investigates the influence of aging under stress on functional degradation in single crystal NiTi shape memory alloys. Tension and compression samples were aged stress-free or under stress applied along the [1 1 1]-orientation, resulting in microstructures with different numbers of precipitate variants. It was shown that cyclic degradation can be reduced significantly by aging under tensile stress as compared to aging without superimposed loads. After aging under compression, however, functional degradation resistance demonstrated strong dependence on the crystallographic orientation during cyclic loading. It was also observed that the necessary amount of undercooling for the transformation is less after aging under stress. TEM studies revealed that the nucleation of at least one  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -variant had been suppressed, resulting in nucleation and growth of one dominant precipitate variant. It was concluded that the stress fields formed by the  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -precipitates have a strong effect on the martensitic transformation and the formation of preferentially oriented martensite. Therefore, the change in microstructure after aging of the single crystals under stress is beneficial to cyclic stability.



# Vorveröffentlichung

S. Weighardt, H. J. Maier und Y. I. Chumlyakov. „Dependence of functional degradation on crystallographic orientation in NiTi shape memory alloys aged under stress“. *Journal of Alloys and Compounds* 577.1 (Nov. 2013), S219–S221.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Formgedächtniseffekte . . . . .	5
2.1.1 Martensitische Umwandlung . . . . .	6
2.1.2 Pseudoelastizität . . . . .	7
2.1.3 Einweg-Effekt . . . . .	8
2.1.4 Zweiweg-Effekt . . . . .	9
2.2 Das System NiTi . . . . .	9
2.2.1 $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen . . . . .	12
2.2.2 Mehrstufige Phasenumwandlungen . . . . .	17
2.3 Ermüdungsverhalten . . . . .	18
2.3.1 Ausscheidungen . . . . .	21
2.3.2 Zug-Druck Asymmetrie . . . . .	24
2.3.3 Richtungsabhängigkeit . . . . .	26
2.4 Ausscheidungen und Auslagern unter Spannung . . . . .	30
<b>3 Experimentelles</b>	<b>35</b>
3.1 Werkstoff und Probenform . . . . .	35
3.2 Auslagern unter Spannung . . . . .	37
3.3 Isotherme Ermüdungsversuche . . . . .	40
3.4 Thermozyklen . . . . .	41
3.5 EBSD / REM . . . . .	42
3.6 TEM . . . . .	43

<b>4 Ergebnisse</b>	<b>45</b>
4.1 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Zugproben . . . . .	45
4.1.1 Isotherme Ermüdungsversuche . . . . .	45
4.1.2 Thermozyklen . . . . .	48
4.2 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Druckproben . . . . .	54
4.2.1 [111]-Richtung . . . . .	55
4.2.2 [110]- und [321]-Richtung . . . . .	57
4.2.3 Teilweises spannungsüberlagertes Auslagern . . . . .	59
4.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen . . . . .	61
4.3.1 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf die Mikrostruktur . . . . .	61
4.3.2 Untersuchung der Mikrostruktur nach vorzeitigem Versagen	68
<b>5 Diskussion</b>	<b>73</b>
5.1 Einfluss der kristallografischen Orientierung auf die Ermüdungseigenschaften . . . . .	73
5.2 Einfluss der Mikrostruktur auf das Umwandlungsverhalten . . . . .	76
5.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Ausscheidungen . . . . .	78
5.3.1 Größe der Ausscheidungen . . . . .	78
5.3.2 Abstand der Ausscheidungen . . . . .	80
5.3.3 Anzahl der Ausscheidungsvarianten . . . . .	81
5.4 Spannungsfeld . . . . .	82
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>85</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>95</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>103</b>

# 1 Einleitung

Die typischen Einsatzgebiete konventioneller Werkstoffe verlangen für gewöhnlich das Vorliegen isotroper Materialeigenschaften. Demgegenüber erfordern viele Anwendungen für Formgedächtnislegierungen die Optimierung der Eigenschaften entlang einer bestimmten Richtung. Der Formgedächtniseffekt sowie das pseudoelastische Verhalten basieren auf einer martensitischen Phasenumwandlung. Ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung können Formgedächtnislegierungen nach einer Verformung ihre ursprüngliche Form durch Temperaturerhöhung (Einwegeeffekt) bzw. Wegnahme der mechanischen Spannung (Pseudoelastizität) wieder annehmen. Die maximale erreichbare reversible Formänderung ergibt sich aus der Verzerrung des Gitters der Martensitphase gegenüber der Austenitphase und beträgt ca. 10 % [1].

Nickel-Titan-Legierungen im Konzentrationsbereich um 50 At. % Nickel gehören zu den am besten erforschten und häufig eingesetzten Formgedächtnislegierungen. Sie zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften und hohe Umwandlungsdehnungen [2] sowie gute Korrosionsbeständigkeit und hohe Biokompatibilität [3, 4] aus. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich NiTi-Formgedächtnislegierungen gut für verschiedene technische und medizinische Anwendungen, wie beispielsweise Sensoren und Aktoren [5] oder selbstexpandierende Stents, Knochenanker und kieferorthopädische Drähte [3, 4, 6].

Um den zuverlässigen und sicheren Einsatz dieser zyklisch beanspruchten Bauteile zu gewährleisten, ist es essentiell die der funktionellen Ermüdung zugrundeliegenden

## *1 Einleitung*

---

den Effekte zu verstehen. Dabei haben vor allem die Wärmebehandlung und die damit entstehenden Ausscheidungen, der Spannungszustand während der Ermüdung sowie die kristallografische Orientierung einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität des Formgedächtniseffektes bzw. des pseudoelastischen Verhaltens [7–11].

Das Auslagern nahäquiatomarer NiTi-Legierungen resultiert in der Bildung von  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen. Kohärente Ausscheidungen erzeugen interne Spannungsfelder, behindern die Versetzungsbewegungen und senken die Nickelkonzentration in der Matrix [11, 12]. Der Netzebenenabstand der linsenförmigen  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen ist im Vergleich zur B2-Phase in  $\langle 111 \rangle_{\text{B}2}$ -Richtung geringer, so dass das die Matrix umgebende Gitter verzerrt wird [13]. Spannungsloses Auslagern führt zur Bildung von vier Familien von Ausscheidungen, die auf den  $\{111\}$ -Ebenen der B2-Matrix wachsen. Wird hingegen während der Wärmebehandlung von außen eine Spannung auf eine in  $[111]$ -Richtung orientierte Probe aufgebracht, ändert sich der lokale Dehnungszustand und die Entstehung bestimmter Varianten wird bevorzugt [14].

Es wurde bereits gezeigt, dass das Ermüdungsverhalten spannungsfrei ausgelagerter Proben im Vergleich zu homogenisierten Proben deutlich besser ist. Dennoch zeigen auch diese Proben nach wenigen durchlaufenen Zyklen eine Verschlechterung der Formgedächtniseigenschaften und darüber hinaus ist die funktionelle Ermüdung stark von der gewählten kristallografischen Orientierung abhängig [9]. Für die zuvor genannten technischen Anwendungen ist es aber notwendig, dass die dabei eingesetzten NiTi-Formgedächtnislegierungen eine gute zyklische Stabilität aufweisen, um zuverlässig eine Vielzahl von Formgedächtnis- oder pseudoelastischen Umwandlungen durchlaufen zu können. Spannungsüberlagertes Auslagern könnte die funktionelle Stabilität wesentlich verbessern, indem die dabei entstehende eine Familie von Ausscheidungen einerseits Versetzungsbewegungen behindert während sie andererseits die martensitische Umwandlung begünstigt.

---

Ziel dieser Arbeit war es daher, zu untersuchen, wie sich eine spannungsüberlagernte Auslagerung auf das Ermüdungsverhalten nahäquiatomarer NiTi-Legierungen auswirkt und ob eine Optimierung der Eigenschaften entlang einer bestimmten Orientierung erreicht werden kann. Darauf aufbauend können schließlich entsprechende Prozesse für technisch relevante Anwendungen entwickelt werden. Dafür sollte durch gezieltes Auslagern unter Spannung eine einzige Sorte von Ausscheidungen eingestellt werden, um den Einfluss der Anzahl der Ausscheidungen und die während des Auslagerns aufgebrachte Spannung zu untersuchen. Um den Einfluss der Korngrenzen zunächst auszuschließen, wurden Einkristalle mit einem Nickelgehalt von 50,9 At. % verwendet. In den anschließend durchgeföhrten Ermüdungsversuchen wurden sowohl Zug- als auch Druckproben verwendet. Ebenso wurde der Einfluss der kristallografischen Orientierung berücksichtigt. Anhand verschiedener Größen wurde die zyklische Stabilität eines eingestellten Probenzustandes schließlich bewertet. Weiterhin wurden zur Charakterisierung des Materials Untersuchungen mittels Rasterelektronen- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vorgenommen. Im Rahmen der Arbeit sollte so ein grundlegendes Verständnis geschaffen werden, welchen Einfluss die Mikrostruktur auf die Formgedächtniseigenschaften und die funktionelle Ermüdung der NiTi-Legierung hat.



## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst auf die grundlegenden Mechanismen der martensitischen Umwandlung und die verschiedenen Formgedächtniseffekte eingegangen, bevor die Eigenschaften des NiTi-Systems behandelt werden. Hierbei wird der Schwerpunkt insbesondere auf den Einfluss des Auslagerns und der damit entstehenden  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen gelegt. In Kapitel 2.3 wird dargelegt, welche Parameter einen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten haben und mit Hilfe welcher Größen die zyklische Stabilität verschiedener Probenzustände bewertet werden kann. Abschließend wird ausführlich behandelt welche Auswirkungen Auslagern unter Spannung auf die Mikrostruktur und die Anzahl der entstehenden Ausscheidungsvarianten hat.

### 2.1 Formgedächtniseffekte

Beim Formgedächtniseffekt (engl. Shape Memory Effect) handelt es sich um temperatur- oder spannungsinduzierte Form- und Volumenänderung. Er basiert auf einer reversiblen martensitischen Phasenumwandlung [15]. Ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung wandelt die Hochtemperaturphase, Austenit, mit abnehmender Temperatur in die Tieftemperaturphase, Martensit, um.

### 2.1.1 Martensitische Umwandlung

Die martensitische Umwandlung verläuft diffusionslos und zeichnet sich durch eine kooperative Scherbewegung der Atome aus. Die Umwandlung erzeugt Gitterspannungen, die durch Akkommodation ausgeglichen werden müssen. Dies geschieht bei NiTi hauptsächlich durch Zwillingsbildung und es geht damit keine makroskopische Formänderung einher [7].

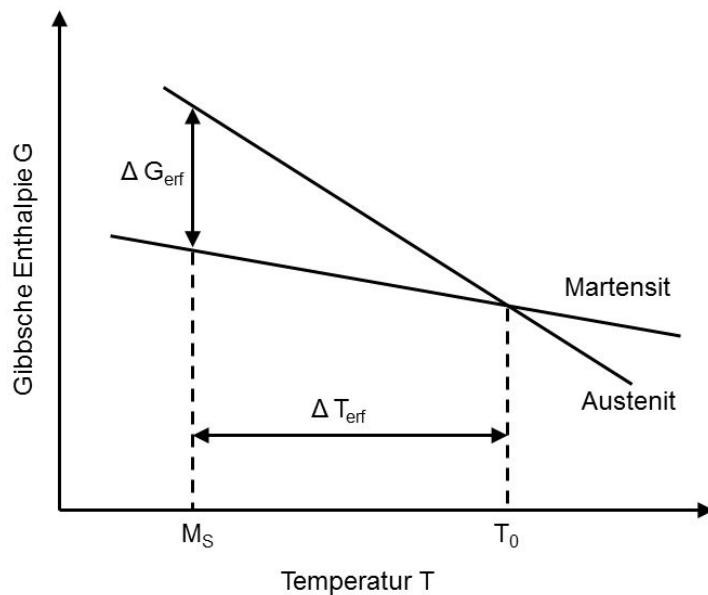


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der freien Gibbschen Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur, nach [16].

Das martensitische Gefüge entsteht durch Abkühlung aus dem Austenit erstmals bei der Martensitstarttemperatur  $M_S$ . Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen der freien Gibbschen Enthalpie von Austenit und Martensit sowie der Temperatur. Dabei ist  $T_0$  die Gleichgewichtstemperatur der beiden Phasen Martensit  $\alpha$  und Austenit  $\beta$ . Erst ab einer Unterkühlung  $\Delta T_{\text{eff}}$  unterhalb der Martensitstarttemperatur beginnt die martensitische Umwandlung, da hier zum ersten Mal die zur Umwandlung erforderliche Energie  $\Delta G_{\text{eff}}$  zur Verfügung steht. Die treibende Kraft

der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung ist demnach die Differenz der freien Energien der beiden Gefüge [16]. Unterhalb der Martensitfinishtemperatur  $M_f$  liegt die Probe vollständig martensitisch umgewandelt vor, diese kennzeichnet also das Ende der Martensitumwandlung. Beginn und Ende der Rückumwandlung bei Erhöhung der Temperatur werden entsprechend als Austenitstarttemperatur  $A_s$  bzw. Austenitfinishtemperatur  $A_f$  bezeichnet. Die Umwandlung kann nicht nur auf einer Temperaturänderung basierend herbeigeführt werden, sondern ebenfalls spannungsinduziert erfolgen. Die notwendige Unterkühlung  $\Delta T_{\text{erf}}$  wird dann entsprechend geringer. Zwischen der in Abbildung 2.1 dargestellten Gleichgewichtstemperatur  $T_0$  und der Martensitstarttemperatur  $M_s$  liegt die Umwandlungstemperatur  $M_d$ , bis zu der die spannungsinduzierte Martensitbildung möglich ist. Es gibt drei Formgedächtnis-Effekte, die auf der thermoelastischen martensitischen Umwandlung beruhen und die von der Legierung und dem Temperaturbereich abhängig auftreten: *pseudoelastisches Verhalten*, *Einweg-Effekt* und *Zweiweg-Effekt*.

### 2.1.2 Pseudoelastizität

Pseudoelastizität tritt bei Temperaturen oberhalb der Austenitfinishtemperatur  $A_f$  auf. In Abbildung 2.2 ist eine typische Hysterese bei pseudoelastischen Verhalten dargestellt. Anfangs zeigt die Probe bei externer Spannung ein normales elastisches Verhalten woraufhin ein Spannungsplateau entsteht und die Dehnung bei konstant bleibender Spannung größer wird. Bei Entlastung entsteht eine Hysterese und die Dehnung bildet sich vollständig zurück. Grundlage für dieses Phänomen ist die spannungsinduzierte Martensitbildung: Der austenitische Kristall wandelt beim Anlegen einer Spannung in Martensit um. Bei der Wegnahme dieser Spannung ist der Martensit oberhalb von  $M_s$  aber nicht stabil, so dass der Kristall im Idealfall vollständig reversibel in Austenit umwandelt [6].

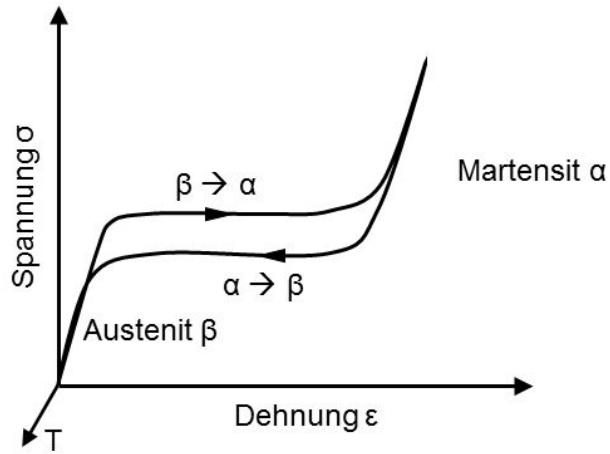


Abbildung 2.2: Pseudoelastisches Verhalten, nach [15].

### 2.1.3 Einweg-Effekt

Während Pseudoelastizität bei Temperaturen über  $A_f$  beobachtet werden kann, müssen für das Auftreten des Formgedächtniseffekts (oder auch Einweg-Effekt) Temperaturen unterhalb der Martensitfinishtemperatur  $M_f$  vorliegen. Wird das Material unterhalb dieser Temperatur verformt, ist es bei einer anschließenden Erwärmung oberhalb von  $A_f$  in der Lage, seine ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Dieses Phänomen ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Als Ausgangszustand liegt die Probe als Austenit vor, bei tiefen Temperaturen wandelt sie in verzwilligten Martensit um. Bei Verformung entzwilligt der Martensit, das heißt, günstig orientierte Martensitvarianten wachsen auf Kosten ungünstig orientierter Varianten. Bei der anschließenden Erwärmung wandelt die Probe schließlich reversibel in Austenit um [6, 17]

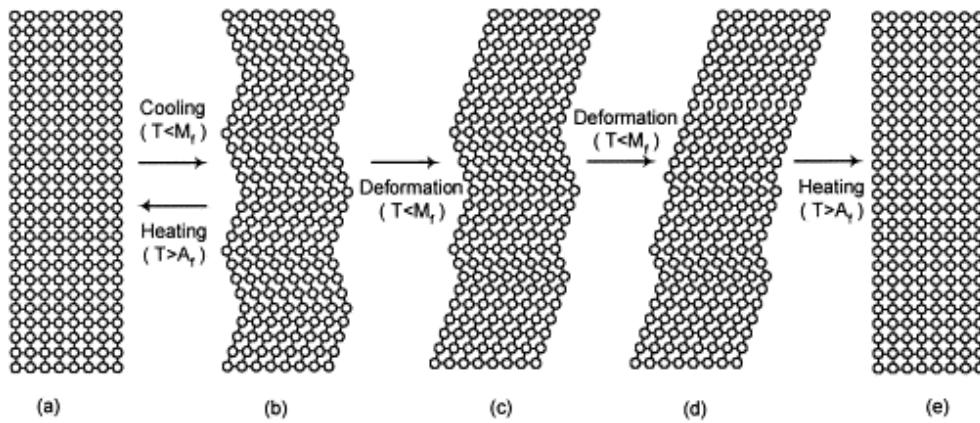


Abbildung 2.3: Funktionsprinzip des Formgedächtniseffekts: a) Ausgangszustand, b) selbstakkommodierte martensitische Struktur, c) und d) Verformung und Wachstum günstig orientierter Varianten e) Erwärmung über  $A_f$  [17].

#### 2.1.4 Zweiweg-Effekt

Der Vollständigkeit halber soll auch auf den Zweiweg-Formgedächtniseffekt verwiesen werden, obwohl dieser in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurde. Der Zweiweg-Effekt beruht auf dem wiederholten Verformen, dem sogenannten Trainieren, der Probe. Durch das Trainieren werden Versetzungen und damit Spannungsfelder in das Material eingebbracht, so dass das Wachstum von bestimmten Martensitvarianten begünstigt wird. Beim Abkühlen findet eine Formänderung statt, durch Erwärmung der Probe wird der Ausgangszustand wiederhergestellt [17].

## 2.2 Das System NiTi

Abbildung 2.4 zeigt das Phasendiagramm des Systems Nickel-Titan. Für technische Anwendungen ist dabei der Bereich um 50 At. % Nickel von Bedeutung. Die

## 2 Theoretische Grundlagen

---

homogene Hochtemperaturphase liegt nur in einem schmalen Phasengebiet vor. Außerhalb dieses Bereiches finden Entmischungen statt, die vor allem im Ni-reichen Bereich für diese Arbeit relevant sind. So führt Auslagern zur Bildung metastabiler Ausscheidungen. Mit zunehmender Auslagerungsdauer und -temperatur bilden sich dabei gemäß Abbildung 2.6 die Ausscheidungen mit den Zusammensetzungen  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  und  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  in dieser Reihenfolge [18].

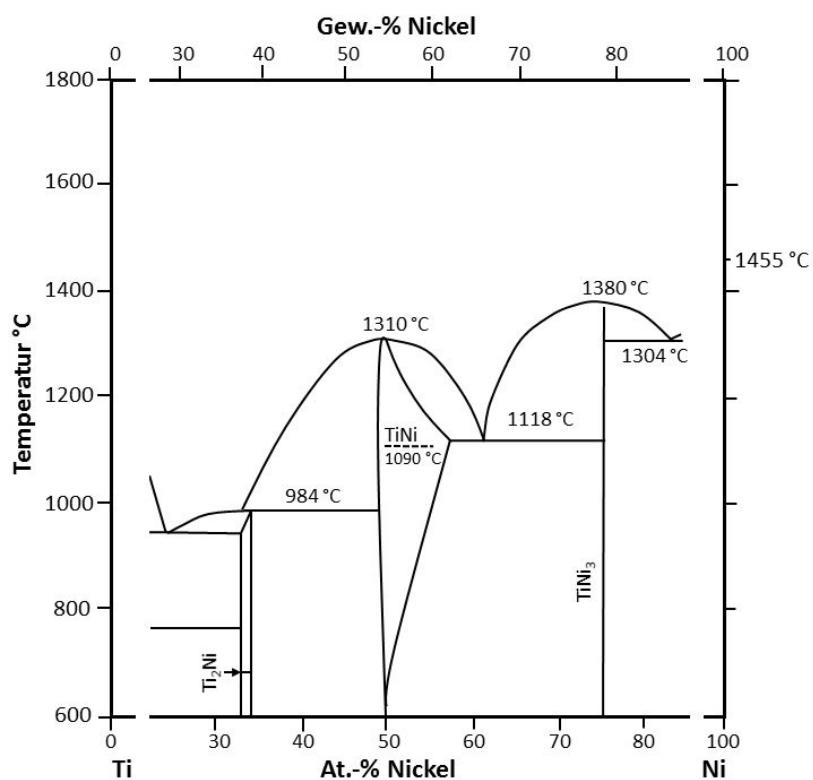


Abbildung 2.4: NiTi-Phasendiagramm nach Otsuka [2].

Die Austenitphase weist eine B2-Struktur auf. Es handelt sich dabei um eine geordnete bcc-Struktur, bei der Würfecken und Würfelzentrum jeweils von unterschiedlichen Atomen besetzt sind [2].

Reine NiTi-Legierungen wandeln mit sinkender Temperatur martensitisch in die B19'-Phase um. In thermomechanisch vorbehandelten NiTi-Legierungen bildet sich beim Abkühlen von hohen Temperaturen vor der Martensitumwandlung zunächst eine Zwischenphase, die R-Phase. Auf diese mehrstufige Phasenumwandlung wird in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen.

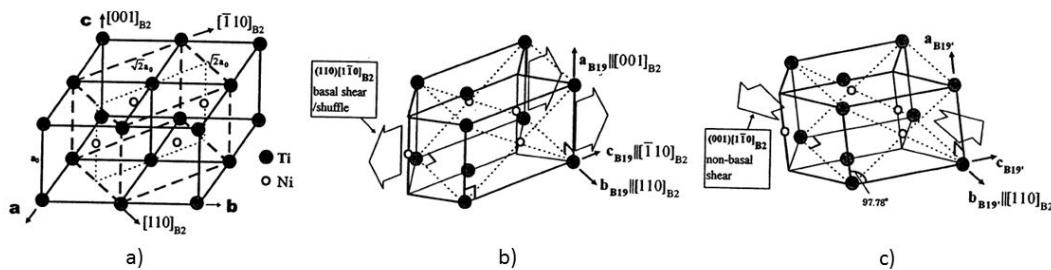


Abbildung 2.5: Kristallografische Beziehung der austenitischen B2-Phase und der martensitischen B19- und B19'-Phasen [2].

Abbildung 2.5 zeigt die kristallografische Orientierungsbeziehung der austenitischen B2-Phase (Abbildung 2.5 a)) und der beiden martensitischen Phasen B19 und B19'. Die Umwandlung von der B2-Phase in die B19'-Phase stellt eine Besonderheit dar, da zusätzlich zu einer Änderung der Stapelfolge der (110)-Ebenen, aus der zunächst die B19-Phase entsteht (Abbildung 2.5 b)), eine weitere Scherung der (001)-Ebene in [110]-Richtung erfolgt (Abbildung 2.5 c))[2]. Bei der so entstehenden martensitischen B19'-Phase handelt es sich um eine monokline Struktur der Raumgruppe  $P2_1/m$ . Die maximale erreichbare reversible Formänderung ergibt sich aus der Verzerrung des Gitters gegenüber der Austenitphase und beträgt ca. 10 % [1].

Demnach existieren 24 Möglichkeiten, welche Orientierung die B19'-Phase gegenüber dem B2-Gitter bei der Martensitumwandlung annehmen kann. Es handelt sich dabei um sogenannte Correspondence Variant Pairs (CVP), im folgenden Martensitvarianten genannt, die jeweils zwei verzwillingte Martensitvarianten beinhalten. Diese Martensitvarianten lassen sich durch die Umwandlungsrichtung  $m$  und den

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Normalenvektor der Habitusebene  $n$  beschreiben, so dass mit dem Schmidfaktor  $\alpha_{ij}$  für jede Martensitvariante die jeweilige Schubspannung bei externer Spannung berechnet werden kann:

$$\tau_{(\text{rss-e})} = \sigma_{ij} \alpha_{ij} \quad (2.1)$$

Erreicht die Schubspannung für eine bestimmte Variante einen kritischen Wert, wird die Martensitumwandlung für diese günstig orientierte Variante aktiviert [7]. Es ist möglich, dass mehr als eine günstig orientierte Variante vorliegt und somit mehrere Martensitvarianten aktiviert werden [19].

Die Martensitumwandlung ist folglich von der kristallografischen Orientierung abhängig, weiterhin spielt aber auch die chemische Zusammensetzung des Materials und die thermomechanische Vorgeschichte eine große Rolle. Der Nickelgehalt hat einen großen Einfluss auf die Höhe der Martensitstarttemperatur. Während sie bei der äquiatomaren Zusammensetzung ca. 60 °C beträgt, sinkt sie erheblich mit steigendem Nickelgehalt und liegt für eine Legierung mit 51,3 At. % Nickel bei etwa –200 °C. Dies gilt jedoch nur für homogenisierte Proben, nach einer Auslagerungsbehandlung verschieben sich die Umwandlungstemperaturen wieder zu höheren Temperaturen [20]. Die Ursache hierfür sind feine Ausscheidungen, die sich während des Auslagerns bilden und der Matrix Nickel entziehen. Bei mittleren Temperaturen und einer kurzen Auslagerungsdauer bilden sich dabei überwiegend die in Abbildung 2.6 markierten  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen, auf die im folgenden Kapitel detailliert eingegangen werden.

### 2.2.1 $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen

Werden homogenisierte NiTi-Legierungen mit einem Nickelgehalt  $C_{\text{Ni}} \geq 50,7$  At. % ausgelagert, führt dies zur Bildung kohärenter linsenförmiger  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen.

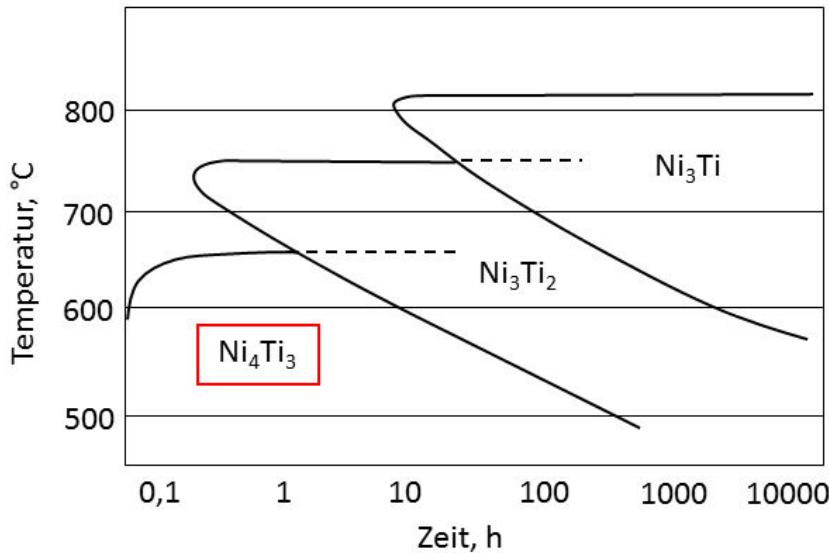


Abbildung 2.6: ZTU-Diagramm zur Entstehung der verschiedenen Ausscheidungen in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer und -temperatur, nach [18].

Die Ausscheidungen weisen mit 6 Titan- und 8 Nickelatomen eine rhombohedrische Struktur auf und gehören zur Raumgruppe R3 [13]. Es bildet sich jeweils eine von acht verschiedenen Varianten, die auf den {1 1 1}-Ebenen der austenitischen B2-Phase wachsen [14]. Die Orientierungsbeziehung der Varianten lautet somit  $(1\bar{1}1)_{B2} \parallel (0\bar{0}1)_H; [\bar{3}\bar{2}\bar{1}]_{B2} \parallel [100]_H$  [21], diese ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt. Da jeweils zwei Varianten auf der gleichen  $\{1\bar{1}1\}_{B2}$ -Ebene aufwachsen und ihre Eigenschaften damit identisch sind [22], wird in dieser Arbeit im Folgenden nur noch zwischen vier Ausscheidungsvarianten unterschieden.

Aufgrund des geringeren Netzebenenabstands der Ausscheidungen im Vergleich zur B2-Phase in  $[1\bar{1}1]_{B2}$ -Richtung, wird das die Matrix umgebende Gitter verzerrt. Die Ausscheidungen sind der Matrix gegenüber um 2,7 % entlang der  $[0\bar{0}1]_{Ni_4Ti_3}$ -Richtung zusammengezogen und um 0,3 % senkrecht dazu [13, 17]. Diese Verzerrung ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Größenordnung der Verzerrungen

## 2 Theoretische Grundlagen

---

erklärt auch die linsenförmige Struktur der Ausscheidungen. Während das Längswachstum der Ausscheidungen relativ ungehindert geschieht, ist das Wachstum in die Breite stark eingeschränkt [13].

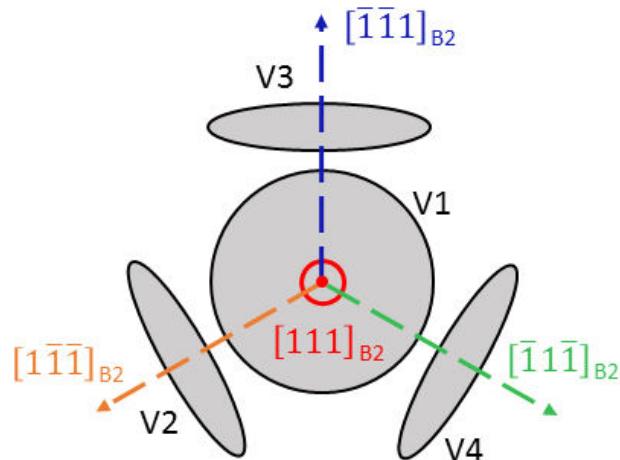


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung zwischen den vier  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Varianten und den  $\{111\}_{\text{B}2}$ -Ebenen [22].

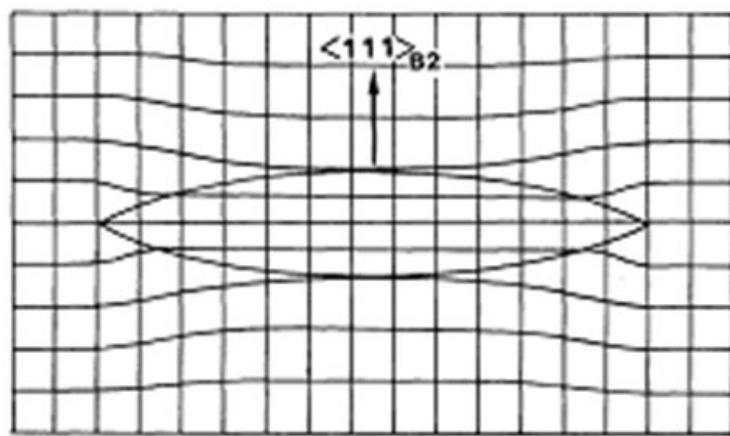


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Verzerrung zwischen Matrix und Ausscheidung [13].

Während des Auslagerns wachsen die Ausscheidungen so, dass eine selbstakkommadierende Verteilung erreicht wird und die durch die Ausscheidungen entstandene Verzerrungsenergie (engl. „strain energy“) möglichst gering ist [14]. Die Verteilung der Ausscheidungen erfolgt in Einkristallen gleichmäßig, demgegenüber konnte in Polykristallen eine heterogene Bildung von Ausscheidungen überwiegend in der Nähe der Korngrenzen beobachtet werden [11].

Mit dem Volumenanteil  $f$  der Ausscheidungen [23] und  $A \approx 56,0$  At. % Nickelgehalt der  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen [18] kann der Nickelgehalt der Matrix nach dem Auslagern  $C'_{\text{Ni}}$  (At. %) berechnet werden [24]:

$$C'_{\text{Ni}} = \frac{C_{\text{Ni}} - A \cdot f}{1 - f} \quad (2.2)$$

Tabelle 2.1 zeigt den Einfluss der chemischen Zusammensetzung  $C_{\text{Ni}}$  und der Auslagerungsparameter auf die Größe  $d$  und den Volumenanteil  $f$  der Ausscheidungen, den Abstand  $\lambda$  der Ausscheidungen zueinander sowie den Nickelgehalt der Matrix nach dem Auslagern  $C'_{\text{Ni}}$ .

Die Ausscheidungen werden mit zunehmender Auslagerungszeit und -temperatur größer und ihre Kohärenz nimmt ab. Die Bildung der nickelreichen Ausscheidungen beeinflusst gleichzeitig den Anteil des Nickels in der Matrix und damit die Stabilität der Austenitphase [17], das heißt die Martensitstarttemperaturen werden mit sinkendem Nickelgehalt zu höheren Temperaturen verschoben [12]. Demzufolge lässt Auslagern eine Verschiebung der Umwandlungstemperaturen zu und ermöglicht so auch das Auftreten von Pseudoelastizität bei Raumtemperatur [9, 17].

Aufgrund der Verzerrungen und da die Ausscheidungen selbst nicht martensitisch umwandeln, werden interne Spannungen erzeugt [11]. In TEM-Aufnahmen können starke Kontraste sichtbar gemacht werden, die das Vorhandensein interner

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Tabelle 2.1: Mikrostrukturelle Kenngrößen ausgelagerter NiTi-Einkristalle [11]

Anteil Ni, At. %	Auslagerungs- parameter		Größe der Ausschei- dungen $d$ , nm	Abstand der Ausschei- dungen $\lambda$ , nm	Volumenanteil der Ausschei- dungen $f$ , %, $\pm 0,5$ %	Ni-Gehalt der Matrix nach dem Auslagern $C'Ni$ , At. %
50,7	673 K	1,5 h	$35 \pm 5$	$100 \pm 10$	3,6	50,50
	773 K	1,0 h	$100 \pm 10$	$220 \pm 20$	3,8	50,49
	823 K	1,5 h	$400 \pm 20$	$550 \pm 20$	4,0	50,48
50,8	823 K	1,5 h	$360 \pm 20$	$510 \pm 20$	5,0	50,53
51,0	673 K	1,0 h	$25 \pm 5$	$35 \pm 5$	9,4	50,48
	673 K	1,5 h	$35 \pm 5$	$45 \pm 5$	9,3	50,49
	773 K	1,0 h	$100 \pm 10$	$100 \pm 10$	9,1	50,50
	823 K	1,5 h	$400 \pm 20$	$370 \pm 20$	9,0	50,51
51,5	823 K	1,5 h	$400 \pm 20$	$250 \pm 10$	16,0	50,64

Spannungsfelder belegen. Diese Spannungsfelder bewirken lokale Schubspannungen [25, 26] und dienen dem Martensit als bevorzugte Keimbildungsstelle und beeinflussen damit die martensitische Umwandlung [25].

Außerdem wirken kohärente oder teilweise kohärente Ausscheidungen selbst als Keime für die R-Phase und beeinflussen damit die Phasenumwandlung [27, 28]. So wurde festgestellt, dass der Dehnung-Temperatur-Verlauf bei der Abkühlung und Erwärmung nicht parallel verläuft. Das ist darin begründet, dass in Einkristallen mit Ausscheidungen beim Abkühlen eine zweistufige Umwandlung stattfindet, die Rückumwandlung aber einstufig von der martensitischen B19'-Phase in die austenitische B2-Phase verläuft [11]. Im folgenden Kapitel werden näher auf die R-Phase und die damit verbundene mehrstufige martensitische Phasenumwandlung eingegangen.

## 2.2.2 Mehrstufige Phasenumwandlungen

Beim Abkühlen von erhöhten Temperaturen wandeln homogenisierte NiTi-Legierungen einstufig von der austenitischen B2-Phase in die martensitische B19'-Phase um. Ausgelagerte NiTi-Legierungen werden hingegen in zwei Stufen martensitisch umgewandelt, zuerst von der B2-Phase in die R-Phase und anschließend von der R-Phase in die B19'-Phase [29]. Abhängig von der Anzahl der Ausscheidungsvarianten und dem Abstand der Ausscheidungen untereinander konnten auch dreistufige Umwandlungen beobachtet werden. Diese werden auf chemische Inhomogenitäten und interne Spannungen zurückgeführt [11, 23, 29, 30].

Die R-Phase kann als eine Zwischenphase zwischen Austenit und Martensit aufgefasst werden. Sie weist eine trigonale Struktur [31] und eine Verlängerung in  $[1\ 1\ 1]_{B2}$ -Richtung um etwa 1 % auf [32]. Während die Formänderung bei der B2-B19' Umwandlung bis zu ca. 10 % betragen kann, treten bei der B2-R Umwandlung bedingt durch die Spannungen im Gitter kleinere Transformationsverzerrungen auf. Die damit erreichbare reversible Formänderung und Temperaturhysterese sind ebenfalls entsprechend gering [17]. Die Bildung der R-Phase kann im Gegensatz zur Entstehung der B19'-Phase nur thermisch, nicht aber spannungsinduziert herbeigeführt werden [30].

Die R-Phase bildet sich an allen Grenzflächen zwischen Ausscheidungen und Matrix aus, da hier die Keimbildungsbarriere gering ist. Für die Bildung der B19'-Phase ist bei Vorhandensein von Ausscheidungen hingegen eine erhebliche Unterkühlung notwendig [23]. Diese Notwendigkeit ist in Abbildung 2.9 durch das Verschieben der B19'-Kurve zu höheren freien Energien repräsentiert. Kohärente Ausscheidungen weisen geringe Gitterverzerrungen auf und unterdrücken damit die Bildung der B19'-Phase. Da für die Bildung der R-Phase eine deutlich geringere Verzerrung notwendig ist, wird die Bildung der R-Phase begünstigt und damit die Gesamtenergie des Systems reduziert [29].

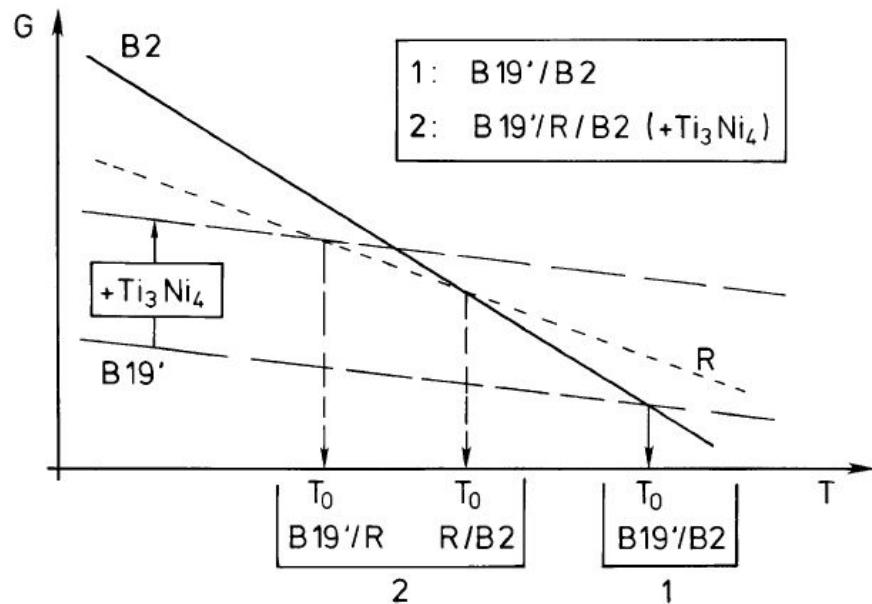


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung wie  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen das Umwandlungsverhalten beeinflussen [29].

## 2.3 Ermüdungsverhalten

Neben der Widerstandsfähigkeit gegen mikrostrukturelle Schädigungen ist beim Einsatz von Formgedächtnislegierungen insbesondere die funktionelle Ermüdung, das heißt die Verschlechterung der Formgedächtniseigenschaften mit zunehmender Zyklenzahl, relevant [33]. Für technische Anwendungen ist es notwendig, dass die dabei eingesetzten NiTi-Formgedächtnislegierungen eine gute zyklische Stabilität aufweisen, um zuverlässig eine Vielzahl von Formgedächtnis- oder pseudoelastischen Umwandlungen durchlaufen zu können.

Zur Bewertung der zyklischen Stabilität eines eingestellten Probenzustandes werden dabei die folgenden Größen herangezogen:

- Restdehnung [9]
- Änderung der Hysteresenschleife [6]
- Umwandlungsspannung [9, 34]
- Verfestigung [19, 34].

Nach einer vollständig reversiblen Umwandlung sollte die Dehnung bei Wegnahme der externen Spannung idealerweise den Wert 0 annehmen. Ist dies nicht der Fall, spricht man von einer Restdehnung. Proben, die bei einer definierten Anzahl von Zyklen eine geringe oder keine Restdehnung aufweisen, zeigen demnach ein hohes Maß an zyklischer Stabilität [6, 9]. Dies gilt ebenfalls für die Hysteresenform und -größe. Bleibt der Hysteresenverlauf konstant und zeigt keine ausgeprägten Veränderungen, weist das Material eine hohe zyklische Stabilität auf [6].

Als Umwandlungsspannung wird die Spannung bezeichnet, ab der der Verlauf der Hysterese vom anfänglichen linearen Verhalten abweicht. Eine sinkende Umwandlungsspannung mit zunehmender Zyklenzahl ist dabei ein Indikator für geringe zyklische Stabilität, da somit auch die Hysteresengröße verringert wird [34].

Die Aktivierung mehrerer Martensitvarianten und der Aufstau von Versetzungen können die in Abbildung 2.10 erkennbare Verfestigung im Spannungs-Dehnungs-Verhalten bewirken, dies hat ebenfalls erheblichen Einfluss auf den Hysteresenverlauf. Damit wird die martensitische Umwandlung eingeschränkt, so dass die zyklische Stabilität deutlich reduziert wird [34].

## 2 Theoretische Grundlagen

---

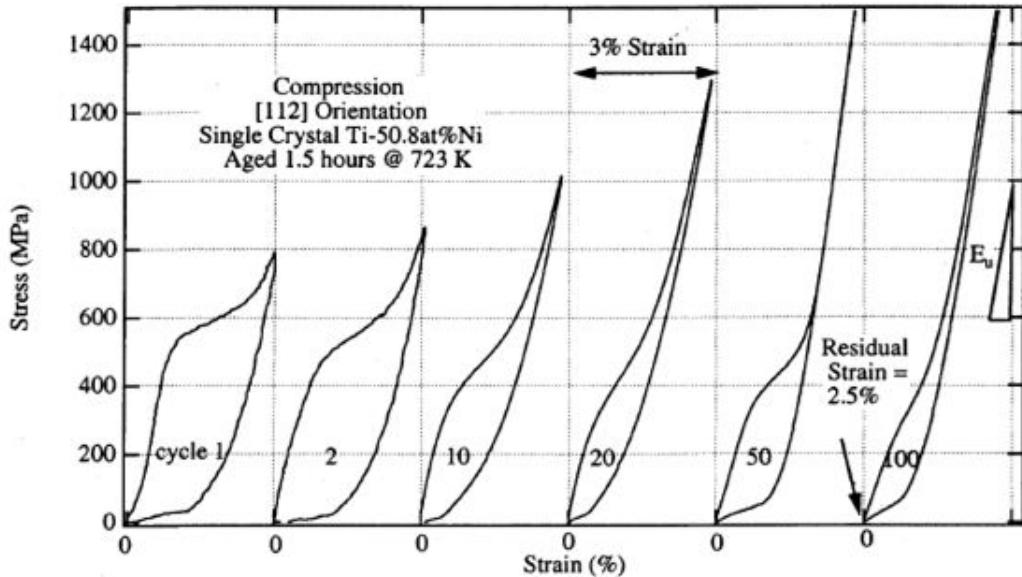


Abbildung 2.10: Verfestigung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens eines ausgelagerten NiTi-Einkristalls mit zunehmender Zyklenzahl [34].

Ursachen für geringe zyklische Stabilität des Phasenumwandlungsverhaltens können dabei die Zunahme der Versetzungsdichte sowie das Vorliegen von Restmartensit sein. Eine erhöhte Versetzungsdichte führt zur Entstehung von Spannungsfeldern, die schließlich Martensitwachstum auslösen. Das Vorhandensein von Restmartensit führt ebenfalls zur Entstehung von Spannungsfeldern, die wiederum die Umwandlung vorantreiben [34].

Im Folgenden soll beschrieben werden, welche Parameter einen Einfluss auf das Degradationsverhalten annähernd äquiatomarer NiTi-Einkristalle haben. Dabei spielen vor allem die Wärmebehandlung und die damit entstehenden Ausscheidungen, der Spannungszustand während der Ermüdung und die kristallografische Orientierung der Proben in Belastungsrichtung eine Rolle. Im letzten Abschnitt wird schließlich darauf eingegangen, welche Wirkung eine der Auslagerungsbehandlung überlagerte mechanische Spannung auf die zyklische Stabilität hat.

### 2.3.1 Ausscheidungen

Es soll zunächst auf den Einfluss von Ausscheidungen allgemein eingegangen werden, bevor in Kapitel 2.4 das Auslagern unter Spannung dargestellt wird. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, tritt Pseudoelastizität nur in ausgelagerten, nicht aber in homogenisierten und damit ausscheidungsfreien Proben auf [35]. Die Ausscheidungen können dabei, je nach Auslagerungszeit und -dauer, ein unterschiedliches Ausmaß an Kohärenz aufweisen. Dies hat wiederum einen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen, die kritische Umwandlungsspannung und den Gleitwiderstand des Austenits und Martensits [36]. Durch Variation der Auslagerungsparameter können zudem die Größe der Ausscheidungen und der Abstand der Ausscheidungen untereinander verändert werden. Dies hat Auswirkungen auf die Temperaturhysterese und die Anzahl der Stufen der R-B19' Phasenumwandlung [35].

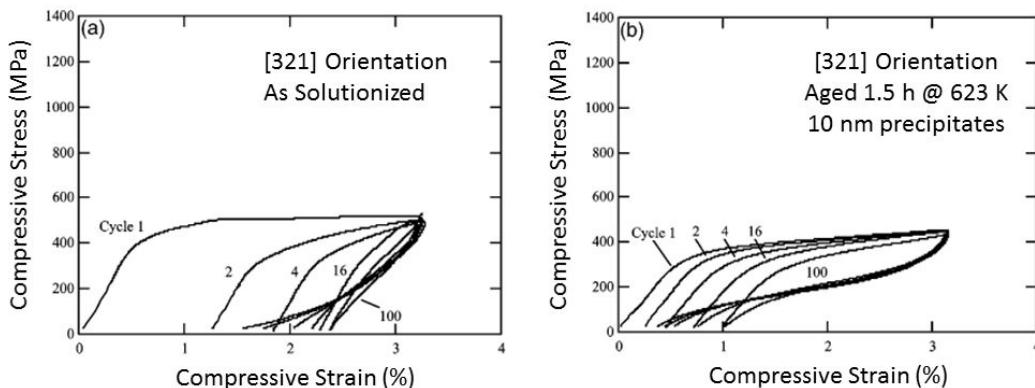


Abbildung 2.11: Zyklisches Spannungs-Dehnungs-Verhalten einer a) homogenisierten und b) ausgelagerten Druckprobe, die in [321]-Richtung orientiert ist. Die Ausscheidungen waren nach dem Auslagern ca. 10 nm groß, nach [9].

In Abbildung 2.11 ist dargestellt, welchen Einfluss die Ausscheidungen auf die zyklische Stabilität nahäquiatomarer NiTi-Legierungen haben. Es ist zu erkennen, dass das ausgelagerte Material (Abbildung 2.11 b)) eine höhere zyklische Stabilität

## 2 Theoretische Grundlagen

---

aufweist als die homogenisierte Druckprobe (Abbildung 2.11 a)). Die Stabilisierung von Martensit sowie Versetzungsbewegungen verursachen das Auftreten von Restdehnungen und schließlich den Verlust der Fähigkeit zur pseudoelastischen Umwandlung [9]. Kleine kohärente  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen in der ausgelagerten Probe verbessern hingegen die Beständigkeit gegen Ermüdung, indem sie als Hindernisse für Versetzungsbewegungen und bei der Entzwilligung des Martensits dienen. Daraus folgt, dass die kritische Spannung für Versetzungsbewegungen erhöht und die maximale Umwandlungsspannung erniedrigt wird [7, 37].

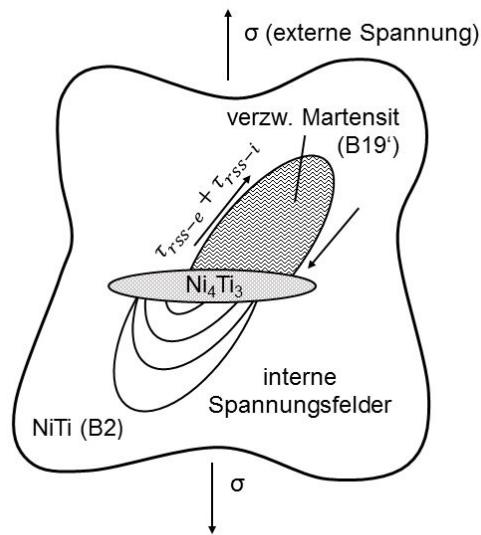


Abbildung 2.12: Einfluss der internen Spannungsfelder und externen Spannungen auf die Martensitumwandlung (schematische Darstellung), nach [7].

In Abbildung 2.12 ist dargestellt, dass zu den in Kapitel 2.2 beschriebenen externen Spannungen interne Spannungen einen zusätzlichen Einfluss auf die Martensitumwandlung haben. Sind Ausscheidungen vorhanden, entstehen lokale interne Spannungsfelder, die wiederum eine lokale Schubspannung  $\tau_{rss-i}$  verursachen, die zusätzlich zu der durch die externe Spannung verursachten Schubspannung  $\tau_{rss-e}$

auf die Martensitvarianten wirkt. Die interne kritische Schubspannung kann in erster Näherung berechnet werden mit:

$$\tau_{(\text{rss-i})}(x) = \alpha'_{ij} \cdot C_{ijkl} \cdot D_{klmn}(x) \cdot \epsilon_{mn}^p \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt  $\epsilon_{mn}^p$  den Unterschied der Gitterparameter zwischen B2-Matrix und  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen und  $C_{ijkl}$  ist eine elastische Konstante der Ausscheidungen und der Matrix.  $D_{klmn}(x)$  ist der Eshelby Tensor, der wiederum durch den Ortsvektor der Ausscheidung,  $x$ , die Ausscheidungsgeometrie sowie die elastischen Konstanten der Ausscheidung beschrieben wird [7, 25].

Das Spannungsfeld rund um die Ausscheidungen führt somit dazu, dass bestimmte Martensitvarianten bevorzugt auftreten und hat demnach einen großen Einfluss auf die Martensitumwandlung. Die Mikrostruktur setzt sich dann neben selbstakkommodierten Gruppen und spannungsinduziertem Martensit zusätzlich aus Martensitvarianten zusammen, die durch die Ausscheidungen spannungsinduziert gebildet wurden [38].

Dadurch, dass die Spannungsfelder bewirken, dass manche Martensitvarianten eine große kritische Schubspannung erfordern, während dieser Wert für andere Martensitvarianten klein ist, ergibt sich eine Abhängigkeit der zyklischen Stabilität von der kristallografischen Orientierung der Probe [26]. Beispielsweise weisen die Martensitvarianten, die für eine Belastung in [100]-Richtung günstig orientiert sind, eine große kritische Schubspannung auf. Demgegenüber haben Martensitvarianten, die für eine Belastung in [111]-Richtung günstig orientiert sind, eine kleine kritische Schubspannung [39].

Die positiven Effekte der Auslagerungsbehandlung sind somit nicht für alle kristallografischen Orientierungen gleich, hierauf wird in Kapitel 2.3.3 näher eingegangen. Dass der Einfluss der Ausscheidungen begrenzt ist, zeigt auch Abbildung 2.13.

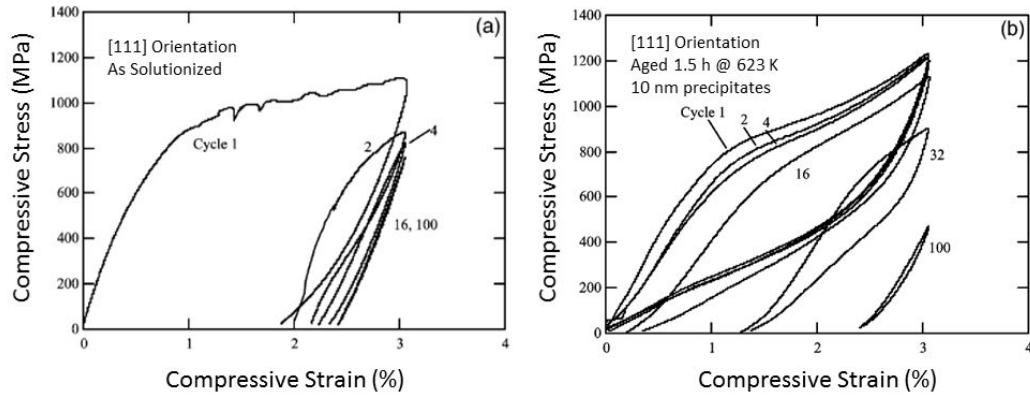


Abbildung 2.13: Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer a) homogenisierten und b) bei 623 K spannungslos ausgelagerten Probe mit [111]-Orientierung, nach [9].

Im Vergleich zur homogenisierten Probe (Abbildung 2.13 a)) zeigt die in [111]-Richtung orientierte Probe nach einer Auslagerung bei 623 K zunächst gute zyklische Stabilität (Abbildung 2.13 b)). Diese lässt aber nach 32 Zyklen bereits stark nach, da die [111]-Richtung für die martensitische Umwandlung unter Druckspannungen ungünstig orientiert ist [9, 19, 40].

### 2.3.2 Zug-Druck Asymmetrie

Nicht nur die vorangegangene Wärmebehandlung und die daraus resultierende Mikrostruktur haben einen Einfluss auf die Pseudoelastizität und das Ermüdungsverhalten, auch die Belastungsrichtung der Proben spielt dabei eine große Rolle. Es ist bekannt, dass ausgelagerte NiTi-Legierungen jeweils unterschiedliches zyklisches Verhalten bei Druck- und Zugspannungen zeigen. Dies gilt sowohl für Ein- als auch für Vielkristalle [34, 39]. In Abbildung 2.14 ist zu erkennen, dass bei Proben, die in [111]-Richtung orientiert sind, sowohl die kritische Umwandlungsspannung als auch die Höhe der reversiblen Dehnungen unter Druckspannungen geringer sind als unter Zugspannungen [7].

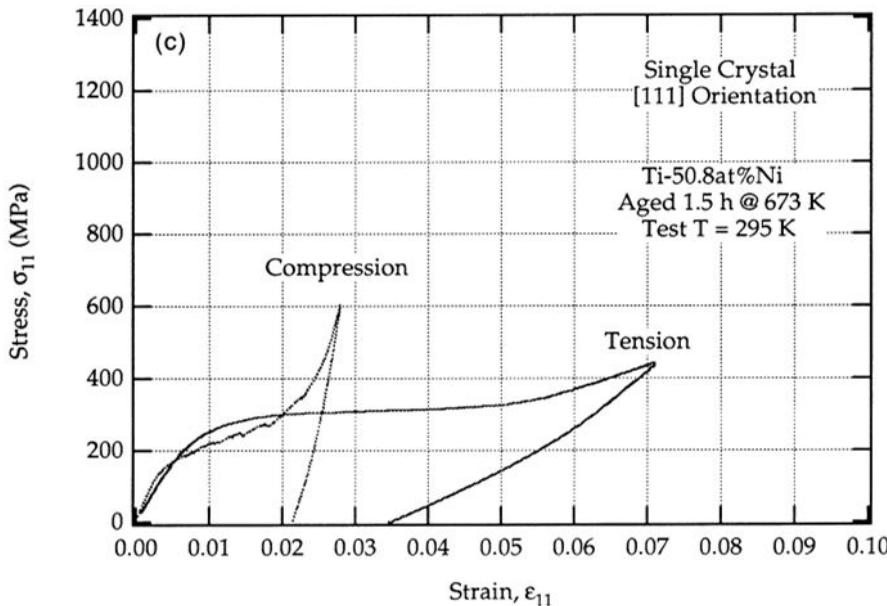


Abbildung 2.14: Spannungs-Dehnungskurven ausgelagerter (1,5 h bei 673 K) Ni-Ti-Einkristalle. Die Orientierung der Zug- und Druckproben entsprach der [1 1 1]-Richtung, [7].

Neben der kritischen Umwandlungsspannung ist auch die Dehnung bei Entzwilligung abhängig vom gewählten Spannungszustand während der Ermüdung. Unabhängig von der kristallografischen Belastungsrichtung ist diese unter Druckspannungen kleiner als unter Zugspannungen [41]. Beispielsweise weisen Proben, die in [1 1 2]-Richtung orientiert sind, unter Druck höhere Umwandlungsspannungen als unter Zug auf. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den berechneten Werten für den Schubspannungsfaktor  $RSSF$  überein, der bei Zugproben dieser Orientierung höher war als bei Druckproben [34].

Dabei beruhen die Unterschiede zwischen Zug und Druck allerdings nicht auf den unterschiedlichen Probengeometrien, vielmehr sind die grundlegenden Verformungseigenschaften von Zug- bzw. Druckproben so unterschiedlich, dass der Einfluss der Probengeometrie zu vernachlässigen ist [7]. Demnach ergibt sich die

Zug-Druck Asymmetrie durch Unterschiede bei der Bildung und der Entzwilligung der Martensitvarianten [41] und beruht auf der großen Änderung der Symmetrie des Kristallsystems zwischen der Martensit- und der Hochtemperaturphase [7, 42].

### 2.3.3 Richtungsabhängigkeit

Die mechanischen Eigenschaften sind im Temperaturbereich der Hochtemperaturphase sowie im Bereich der spannungsinduzierten Martensitbildung abhängig von der kristallografischen Orientierung der Proben in Belastungsrichtung [8]. Dies gilt sowohl für homogenisierte Proben als auch für ausgelagerte Proben [9, 19, 26, 36, 43].

Hurley et al. [43] untersuchten den Einfluss der Orientierung auf das zyklische Spannungs-Dehnungs-Verhalten und die Mikrostruktur homogenisierter Einkristalle und stellten dabei fest, dass die Einkristalle, die in [1 1 1]-Richtung orientiert waren, eine deutliche geringere zyklische Stabilität aufweisen als in [1 0 0]-Richtung orientierte Druckproben.

In Abbildung 2.15 ist der Einfluss der kristallografischen Orientierung spannungsfrei ausgelagerter Druckproben auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Hysteresekurve im ersten Zyklus dargestellt. Die Druckversuche nach spannungsfreien Auslagerungsbehandlungen bei 623 K und 823 K zeigen, dass in Richtung der [1 0 0]-Orientierung bessere Ermüdungseigenschaften vorliegen als in [1 1 1]-Orientierung. So sind beispielsweise die Werte der kritischen Umwandlungsspannung und der Betrag der umgewandelten Energie, der durch die Größe der Hysteresenschleife repräsentiert wird, für in [1 1 1]-Richtung orientierte Proben fast doppelt so groß wie für in [1 0 0]- oder [1 1 0]-Richtung orientierte Proben [9]. Dies trifft auch auf die in Abbildung 2.16 dargestellte Entwicklung der Restdehnung zu. Nach 100 Zyklen betrug die Restdehnung der in [1 1 1]-Richtung orientierten Probe annähernd 2,5 %

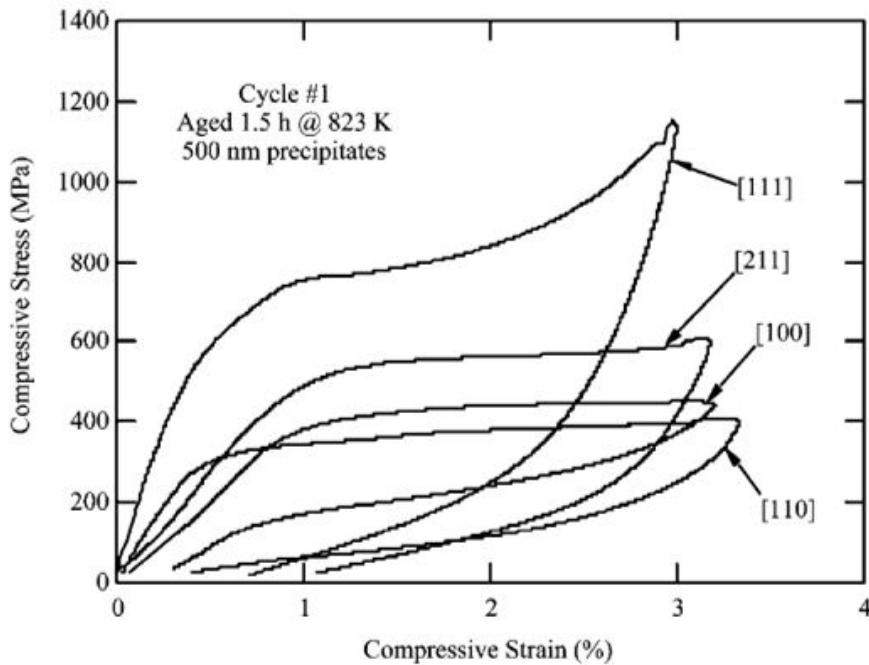


Abbildung 2.15: Einfluss der kristallografischen Orientierung spannungsfrei ausgelagerter Druckproben auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Hysteresekurve im ersten Zyklus [9].

und damit etwa das Vierfache der Restdehnung der in [100]-Richtung orientierten Probe [9].

Die bessere zyklische Stabilität der in [100]-Richtung orientierten Proben im Vergleich zu [111]-orientierten Druckproben wird in Zusammenhang mit den im NiTi-System dominanten Gleitsystemen  $\langle 100 \rangle\{001\}$  und  $\langle 100 \rangle\{011\}$  gesehen. Demnach ist die [100]-Richtung ungünstig, die [111]- oder [221]-Orientierung aber günstig für die Gleitverformung orientiert [9, 26, 40, 43, 44].

Die Aktivierung einer je nach kristallografischer Orientierung der Probe unterschiedlich ausfallenden Anzahl von Martensitvarianten beeinflusst ebenfalls die mechanischen Eigenschaften. In Tabelle 2.2 ist aufgeführt, dass beispielsweise die Richtun-

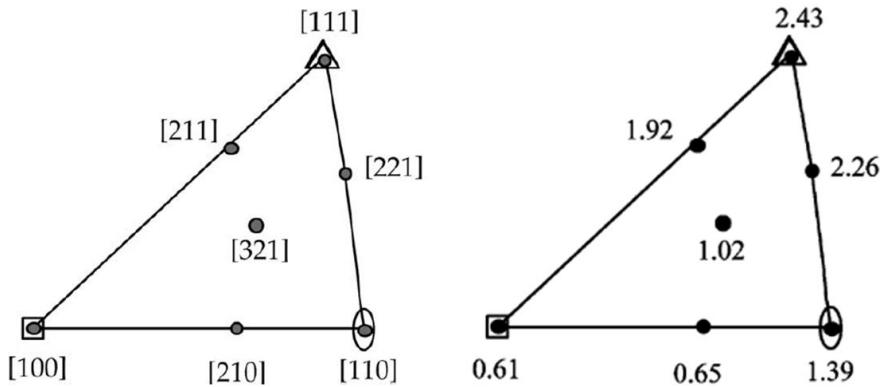


Abbildung 2.16: Restdehnungen nach 100 Zyklen für verschiedene kristallographische Orientierungen. Die Proben wurden zuvor homogenisiert und ausgelagert (1,5 h bei 623 K) [9].

gen  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[2\ 1\ 0]$  und  $[1\ 1\ 0]$  mehr als eine günstig orientierte Martensitvariante aufweisen, deren Aktivierung durch rapide Verfestigung zu schlechten Ermüdungseigenschaften führen [19].

Gleichzeitig beeinflussen die durch die Ausscheidungen eingebrachten lokalen Spannungsfelder auch den Schubspannungsfaktor  $RSSF$  und damit die Umwandlungsdehnungen [26]. In Abbildung 2.17 sind die theoretischen Umwandlungsdehnungen in Abhängigkeit der kristallografischen Orientierung dargestellt. Diese gelten für eine Verzwilligung des Typ II-1, welcher als der vorherrschende Modus bei der Martensitbildung von NiTi-Legierungen gilt [45]. Orientierungen, die eine hohe Umwandlungsspannung aufweisen, weisen gleichzeitig einen hohen Schubspannungsfaktor auf: So gelten die  $[1\ 2\ 3]$ ,  $[1\ 1\ 1]$  und  $[0\ 1\ 1]$ -Richtungen als „weiche“ Orientierungen mit hohem RSSF und die  $[1\ 0\ 0]$ -Richtung als „harte“ Orientierung mit niedrigem RSSF bei Zugbelastung (Abbildung 2.17 a)). Bei Druckbelastung wurde für die  $[1\ 1\ 1]$  und  $[0\ 1\ 1]$ -Richtungen ein niedriger RSSF berechnet; dementsprechend gelten sie als „harte“ Orientierungen und weisen niedrige Umwandlungsspannungen auf (Abbildung 2.17 b)) [19, 36].

Tabelle 2.2: Kritischer Schubspannungsfaktor und Anzahl der Martensitvarianten für Zug- und Druckproben verschiedener kristallografischer Orientierungen für eine Verzwilligung des Typ II-1, nach [36]

Typ II-1	RSSF	Anzahl aktiver Martensitvarianten	Umwandlungsdehnungen, %
$\langle 100 \rangle$	0,197	8	2,72
$\langle 100 \rangle$	-0,386	8	-4,38
$\langle 110 \rangle$	0,386	4	5,20
$\langle 110 \rangle$	-0,430	4	-5,06
$\langle 111 \rangle$	0,439	6	5,98
$\langle 111 \rangle$	-0,253	6	-2,98
$\langle 012 \rangle$	0,355	2	4,82
$\langle 012 \rangle$	-0,508	2	-6,23
$\langle 123 \rangle$	0,471	1	6,49
$\langle 123 \rangle$	-0,464	1	-5,45

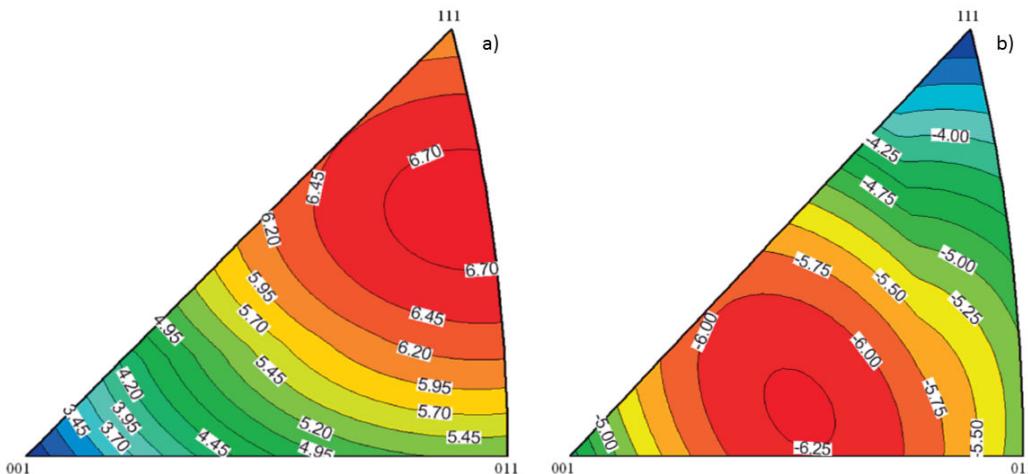


Abbildung 2.17: Theoretische Umwandlungsdehnungen unter a) Zugbelastung und b) Druckbelastung in Abhängigkeit der kristallografischen Orientierung, nach [36].

## 2.4 Ausscheidungen und Auslagern unter Spannung

In Einkristallen, die in [1 1 1]-Richtung orientiert sind, oder in den in [1 1 1]-Richtung orientierten Körnern von Vielkristallen ist es möglich durch spannungsüberlagertes Auslagern gezielt eine Familie von  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen einzustellen. Während beim spannungslosen Auslagern alle vier Varianten der  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen simultan wachsen können, wird durch das Aufbringen einer äußeren Spannung während der Auslagerungsbehandlung eine Variante bevorzugt wachsen. Durch überlagerte mechanische Spannungen in [1 1 1]-Richtung wird die Zunahme des Volumenanteils und die Wachstumsrate bestimmter Ausscheidungen beschleunigt. Ausscheidungen, die auf der zugehörigen  $(1\ 1\ 1)_{\text{B}2}$ -Ebene aufwachsen, entwickeln sich dann auf Kosten der Ausscheidungsvarianten mit anderen kristallografischen Orientierungen [22].

In Abbildung 2.18 ist die Orientierung der  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen nach spannungslosem (Abbildung 2.18 a)) und spannungsüberlagerten Auslagern dargestellt. Handelt es sich bei der überlagerten Spannung um Druckspannungen, entsteht eine Familie von Ausscheidungen, deren Habitusebene senkrecht zur aufgebrachten Spannungsrichtung liegt (Abbildung 2.18 b)) [10, 23]. Nach einer Auslagerung unter Zugspannungen weisen die Ausscheidungen einen Winkel von ca. 20 °C zwischen der Normalen der Habitusebene und der Spannungsrichtung auf (Abbildung 2.18 c)) [10].

Da bei der Entstehung der  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen durch die unterschiedlichen Gitterparameter Spannungsfelder um sie herum entstehen, wachsen die Ausscheidungen während des spannungslosen Auslagerns so, dass eine selbstakkommadierende Verteilung der Ausscheidungen und damit eine Minimierung der Verzerrungsenergie erreicht wird [14]. Wird dem Auslagerungsprozess aber eine Spannung überlagert, wird auch die lokale Spannung in der Matrix beeinflusst und eine selbstakkommadierende Verteilung ist nicht mehr möglich. In diesem Fall wird das Wachstum bestimmter, bevorzugt orientierter Varianten begünstigt und das Wachs-

## 2.4 Ausscheidungen und Auslagern unter Spannung

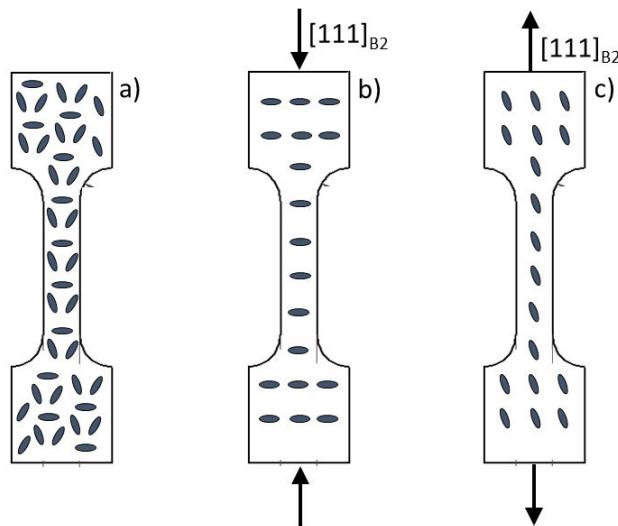


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der idealisierten Orientierung der  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen nach a) spannungslosem Auslagern, b) Auslagern unter Druckspannungen und c) Auslagern unter Zugspannungen, nach [10].

tum ungünstig orientierter Varianten unterdrückt: Dabei wachsen bevorzugt die Varianten, deren Bildung und lokaler Dehnungszustand die Verzerrungsenergie des gesamten Systems minimieren [14, 46, 47].

In Abbildung 2.19 ist dargestellt, dass dabei der Winkel  $\beta$  zwischen der Normalen der Habitusebene der Ausscheidungsvariante und der Richtung der aufgebrachten Spannung  $\sigma^\alpha$  während des Auslagerns eine entscheidende Rolle spielt. Ist dieser klein, reduzieren Druckspannungen die durch den Radius  $(r, \beta)$  repräsentierte Verzerrungsenergie und die Variante wird somit bevorzugt wachsen. Für Zugspannungen gilt der umgekehrte Fall, hier wird bei einem großen Winkel die Verzerrungsenergie minimiert. Daraus wird deutlich, warum bei Druckspannungen die Variante bevorzugt wächst, deren Normalenvektor der Habitusebene parallel zur aufgebrachten Spannung liegt, während bei der Auslagerung überlager-

ten Zugspannung das Wachstum ebendieser Ausscheidungsvariante unterdrückt wird [14].

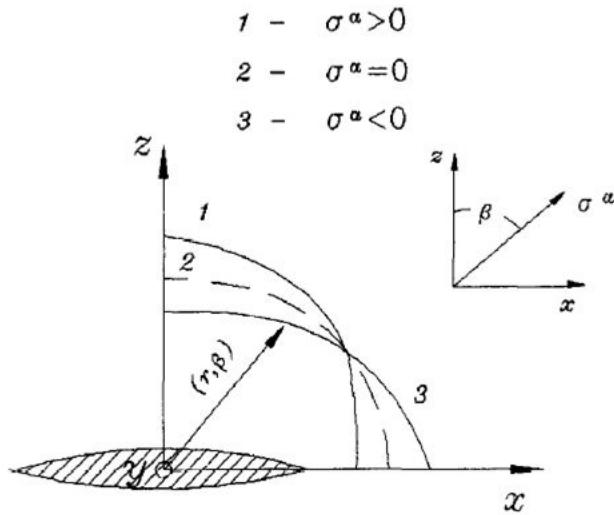


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung des Einflusses einer externen Spannung  $\sigma^\alpha$  auf die durch  $(r, \beta)$  repräsentierte Verzerrungsenergie einer  $\text{Ni}_{14}\text{Ti}_{11}$ -Ausscheidung [14].

Der Volumenanteil der Ausscheidungen ändert sich dabei unter Druckspannung nicht signifikant [46]. Dies geht auch aus Tabelle 2.3 hervor, der Volumenanteil unter Spannung ausgelagerter NiTi-Einkristalle mit 51,3 At. % Nickel ist nur unwesentlich höher als nach einer spannungslosen Auslagerung mit den gleichen Parametern (siehe Tabelle 2.1). Die Größe der Ausscheidungen und der Abstand der Ausscheidungen untereinander nehmen ebenfalls wie bei spannungsloser Auslagerung mit zunehmender Auslagerungstemperatur und -zeit zu. Der mittlere Abstand der Ausscheidungen ist nach einer spannungsüberlagerten Auslagerung allerdings geringer und ist demnach von der Anzahl der Varianten an Ausscheidungen abhängig [23, 48].

Der Abstand der Ausscheidungen zueinander ist dabei für die martensitische Umwandlung relevant. Michutta et al. [23] beobachteten nach einer Auslagerung unter

## 2.4 Ausscheidungen und Auslagern unter Spannung

---

Tabelle 2.3: Mikrostrukturelle Kenngrößen unter Spannung ausgelagerter NiTi-Einkristalle mit 51,3 At. % Nickel. Die Druckspannung während des Auslagerns betrug für alle Proben 50 MPa, die Belastungsrichtung entsprach der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung, nach [23]

Auslagerungsparameter	Durchmesser $D_{\text{mean}}$ , nm	Abstand der Ausscheidungen $w_{\text{mean}}$ , nm	Volumenanteil der Ausscheidungen $f_v$ , %
773 K 4 ks	238	49	22,0
773 K 36 ks	1295	99	23,8
773 K 360 ks	2127	219	21,8
823 K 4 ks	1009	141	17,0
823 K 16 ks	1178	204	17,7
823 K 360 ks	13 867	575	17,7

Druckspannungen, dass sich die B19'-Phase schlagartig in den Kanälen zwischen den Ausscheidungen ausbreitet. Bei mittleren Abständen zwischen den Ausscheidungen werden so trotz niedriger Abkühlrate bei jedem Vorgang spontan 1  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  eines Abschnittes umgewandelt. Somit wird auch die Höhe der Umwandlungstemperaturen  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  maßgeblich durch die Anzahl der vorhandenen Ausscheidungsvarianten bestimmt. Es ist bekannt, dass der Nickelgehalt in der Matrix einen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen hat. Chumlyakov et al. [10] ermittelten jedoch darüber hinaus unterschiedliche Werte für spannungslos und unter Spannung ausgelagerte Zugproben [10]. Es wird vermutet, dass die durch die Ausscheidungen zusätzlich eingebrachten Spannungsfelder Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen haben. Während sich diese Spannungsfelder gegenseitig kompensieren, wenn alle Varianten vorhanden sind, ergänzen sie sich nach spannungsüberlagertem Auslagern zu weiträumigen Spannungsfeldern. Diese zusätzlich eingebrachten elastischen Spannungen bewirken letztendlich eine Erhöhung der Martensitstarttemperatur im Vergleich zu spannungslos ausgelagerten Proben.

## *2 Theoretische Grundlagen*

---

Es konnte demnach bisher gezeigt werden, dass Auslagern unter Spannung erhebliche Auswirkungen auf die Mikrostruktur und die Martensitumwandlung nahäquiatomarer NiTi-Legierungen hat. Der Einfluss der Wärmebehandlung und der kristallografischen Orientierung auf das zyklische pseudoelastische Phasenumwandlungsverhalten wurde allerdings nur für spannungslos ausgelagerte Ein- und Vielkristalle untersucht [7–9, 35–37]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher der Einfluss der thermomechanischen Vorbehandlung auf die zyklische Stabilität und die zugrundeliegenden Mechanismen untersucht werden.

# 3 Experimentelles

## 3.1 Werkstoff und Probenform

Für die verschiedenen Versuchsreihen wurden NiTi-Formgedächtnislegierungen verwendet, die eine annähernd äquiatomare Zusammensetzung mit einem Nickelgehalt von 50,9 At. % aufwiesen. Es wurden Einkristalle untersucht, um den Einfluss von Korngrenzeneffekten auf das Ermüdungsverhalten auszuschließen. Die Einkristalle wurden mittels des Bridgman-Verfahrens am Siberian Physical-Technical Institute in Tomsk, Russland hergestellt.

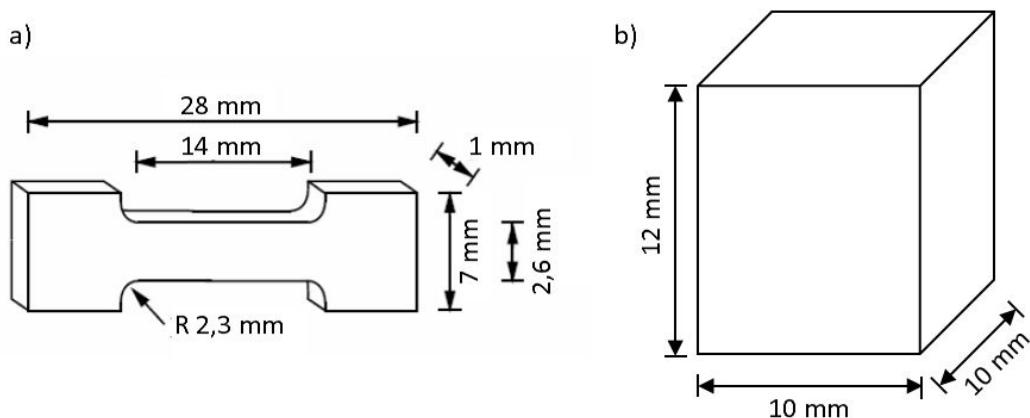


Abbildung 3.1: Geometrie der zum Auslagern verwendeten Proben a) Zugprobe, b) Druckprobe für die Wärmebehandlung.

### *3 Experimentelles*

---

Die Auswahl der Probengeometrie wurde einerseits durch den Durchmesser des Einkristalls, andererseits durch die Messlänge des einzusetzenden Miniaturextensometers beschränkt. Damit darüber hinaus die Menge des unter Spannung ausgelagerten Materials möglichst optimal ausgenutzt werden konnte, wurden die in Abbildung 3.1 dargestellten Miniaturproben verwendet. Die Zugproben mit einer Messlänge von 14 mm und einem Querschnitt von 2,6 mm × 1 mm und die 12 mm × 10 mm × 10 mm großen Druckproben wurden mittels Drahterodieren hergestellt.

Die Proben wurden so entnommen, dass in Belastungsrichtung eine kristallographische Orientierung in  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ -Richtung vorlag. Anschließend wurden die Proben mechanisch geschliffen, um Rückstände vom Erodierprozess zu beseitigen und in Quartzglasrörchen eingeschweißt. Die Proben wurden dann unter Argonatmosphäre bei 1000 °C eine Stunde lösungsgeglüht, um einen definierten Ausgangszustand zu erreichen und die Austenitphase bei Raumtemperatur zu stabilisieren [35].

Darauffolgend wurden die Proben entweder spannungslos oder unter Spannung ausgelagert (siehe Kapitel 3.2). Die Zugproben wurden schließlich in isothermen Versuchen (siehe Kapitel 3.3) oder in Versuchen mit konstanter Spannung (siehe Kapitel 3.4) ermüdet, während aus den Druckproben zunächst noch einmal mittels Erodieren kleinere Proben entnommen wurden. Abbildung 3.2 zeigt den Entnahmeplan der 4 mm × 4 mm × 8 mm großen Druckproben.

Um den Einfluss der Orientierung und der Beziehung zwischen Belastungsrichtung und Habitusebene der Ausscheidungen auf das pseudoelastische Verhalten zu untersuchen, wurden Druckproben mit verschiedenen kristallografischen Orientierungen in Belastungsrichtung entnommen. Die Entnahme im Winkel von 51° zur Belastungsrichtung resultierte in kleinen Druckproben, die eine  $\langle 3\ 2\ 1 \rangle$ -Orientierung in Belastungsrichtung aufwiesen. Aufgrund des ungünstigen Winkels war es nur möglich eine einzige kleine Probe aus der großen Probe zu erodieren. Die

### 3.2 Auslagern unter Spannung

Proben, die in  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert waren, wurden parallel bzw. senkrecht zur Belastungsrichtung während des Auslagerns entnommen, so dass vier kleine Proben aus einem Würfel erodiert werden konnten.

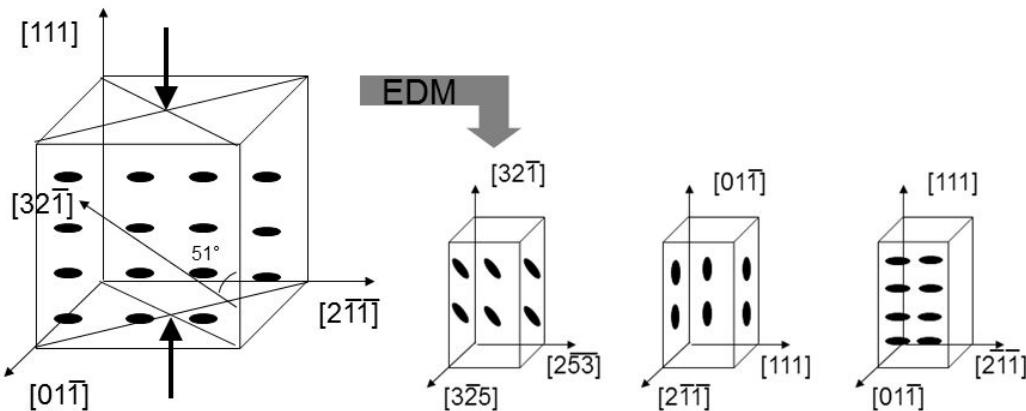


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Anordnung der  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen in kleinen Druckproben mit verschiedenen kristallographischen Orientierungen in Belastungsrichtung: a) Proben, die nach der Entnahme in  $\langle 321 \rangle$ -Richtung orientiert sind, wurden im Winkel von  $51^\circ$  entnommen; b) Proben mit  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung wurden senkrecht, c) Proben mit  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung parallel zur Belastungsrichtung während des Auslagerns entnommen.

## 3.2 Auslagern unter Spannung

Um eine definierte Mikrostruktur mit lediglich einer Familie von Ausscheidungen zu erhalten, wurden Zug- und Druckproben unter Spannung ausgelagert. Die Versuchssparameter wurden nach [1] und [9] gewählt. Demnach ist eine Auslagerungstemperatur zwischen  $350^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  am besten geeignet, um stabile pseudoelastische Eigenschaften zu gewährleisten. Die Versuchsabläufe sind in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 dargestellt. Hierbei wurden die Proben mittels einer servohy-

### 3 Experimentelles

---

draulischen Prüfmaschine mechanisch belastet, während die Temperatur bei 400 °C gehalten wurde.

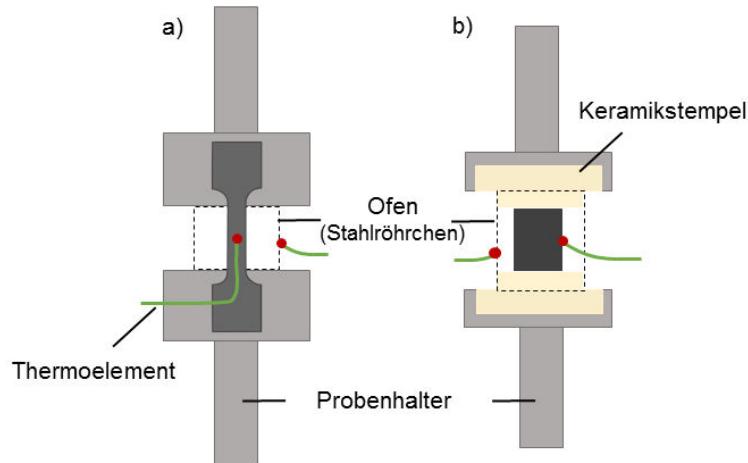


Abbildung 3.3: Schematischer Versuchsaufbau zum Auslagern einer Probe unter a) Zugspannung und b) Druckspannung.

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Sowohl Druck- als auch Zugproben wurden indirekt über ein Stahlröhrchen, das induktiv erhitzt wurde, geheizt. Für die Zugproben wurden Probenhalter gefertigt, denen durch Erodieren ein Negativ des Probenkopfes entnommen wurde. Die Zugproben konnten so in die Probenhalter eingehängt und in die servohydraulische Prüfmaschine eingespannt werden. Um ein Aufheizen der Probenhalter zu vermeiden, wurden für die Druckproben Probenhalter mit Keramikstempel gefertigt. Die Temperaturmessung erfolgte beim Auslagern unter Druckspannungen an zwei Stellen: Durch ein Loch in dem Röhrchen direkt auf der Probe und auf dem Röhrchen mittels aufgeschweißter Thermoelemente. Beim Auslagern unter Zugspannungen wurde vor den Versuchen ein Temperaturprofil erstellt, so dass beim tatsächlichen Versuch die Temperatur nur am Röhrchen erfasst wurde. Da den großen Druckproben nach der Wärmebehandlung ohnehin noch kleinere Druckproben mittels Erodieren entnommen wurden, konnte davon ausgegangen werden, dass die Mikrostruktur durch das Aufschweißen der Thermoelemente nicht lokal beeinflusst wurde.

### 3.2 Auslagern unter Spannung

Der in Abbildung 3.4 abgebildete Versuchsablauf sah vor, die Proben zunächst spannungslos auf 200 °C zu erhitzen, um die Bildung spannungsinduzierten Martensits bei niedrigeren Temperaturen zu verhindern. Bei 200 °C wurde dann eine Spannung von +150 MPa beziehungsweise -150 MPa aufgebracht. Anschließend wurde in 5 Minuten auf 400 °C geheizt und eine Stunde gehalten. Nachdem die Probe auf 200 °C abgekühlt war, wurde wieder entlastet und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt.

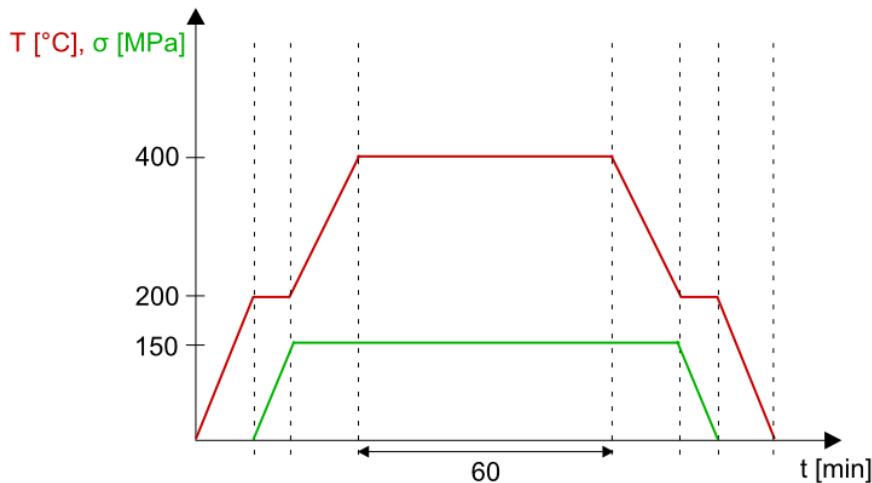


Abbildung 3.4: Versuchsablauf für Auslagern unter Spannung.

Bei der zweistufigen Umwandlung wurde zunächst 30 Minuten spannungslos bei 400 °C ausgelagert, so dass alle Varianten an Ausscheidungen wachsen konnten und direkt im Anschluss bei gleicher Temperatur eine spannungsüberlagerte (-150 MPa) Umwandlung durchgeführt. Abbildung 3.5 zeigt den Versuchsablauf sowie die dazugehörende, zu erwartende Mikrostruktur. Während sich bei der spannungslosen Auslagerung alle Varianten an Ausscheidungen bilden, wachsen nach Aufbringen einer Spannung lediglich die Ausscheidungen, die in Vorzugsrichtung orientiert sind. Es ist zu erwarten, dass die Ausscheidungen, die senkrecht zur Belastungs-

### 3 Experimentelles

---

richtung orientiert sind, nach dem Auslagern größer sind als die anderen Varianten.

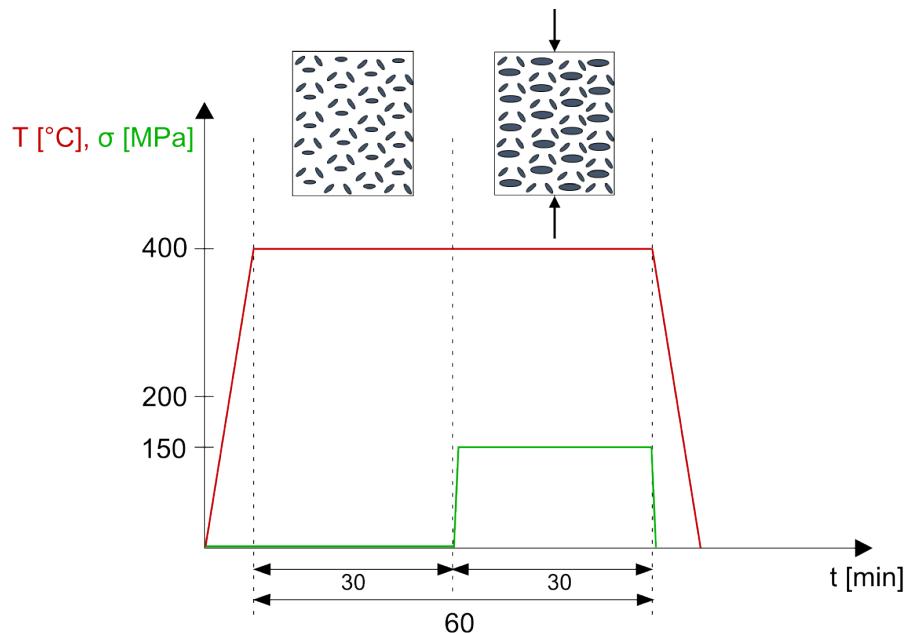


Abbildung 3.5: Versuchsablauf für teilweise spannungsüberlagertes Auslagern.

### 3.3 Isotherme Ermüdungsversuche

Die Ermüdungsversuche zur Untersuchung der Stabilität des pseudoelastischen Effekts wurden an einer servohydraulischen Prüfmaschine (Typ MTS 810) bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden die Proben zunächst vor den Versuchen mechanisch bis zu einer Körnung von  $5 \mu\text{m}$  geschliffen, um Erodierrückstände zu entfernen. Um sie in die hydraulischen Rundspannfutter einspannen zu können, wurden die Probenköpfe der Zugproben zwischen zwei Halbschalen mit Zentrier-

stiften befestigt. Für die Druckproben wurden Stahlstifte mit 12 mm Durchmesser als Druckstempel verwendet.

Anschließend wurde in Dehnungsregelung bis auf 3 % ( $-3\%$  bei Druckproben) belastet und daraufhin in Spannungsregelung bis auf 20 MPa ( $-20\text{ MPa}$ ) entlastet. Die Dehnungsaufnahme erfolgte mittels eines Miniaturextensometers mit einer Messlänge von 3 mm direkt auf der Probe. Es wurden jeweils 100 Zyklen mit einer Dauer von je 60 Sekunden durchgeführt.

## **3.4 Thermozyklen**

Um den Einfluss der internen und externen Spannungen auf das Umwandlungsverhalten zu untersuchen, wurden Temperaturwechselversuche durchgeführt. Hierfür wurden die in Abbildung 3.1 dargestellten Zugproben und ein Zug-Druck-Modul des Herstellers Kammrath & Weiss verwendet. Die Zugproben wurden zuvor homogenisiert und spannungslos oder unter Spannung ausgelagert. Zum Einspannen musste aufgrund der geringen Probenlänge ein Adapter verwendet werden. Die Probe konnte darin durch eine Aussparung, die dem Negativ des Probenkopfes entspricht, eingelegt werden. Es wurden Temperaturen von  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei während des Versuchs konstant gehaltener Zugspannung durchlaufen. Im ersten Zyklus betrug die aufgebrachte Spannung +20 MPa, die Höhe der Spannung wurde nach jedem Zyklus schrittweise erhöht, bis die Proben schließlich versagten. Während eines Temperaturzyklus wurde jeweils die gleiche Probe benutzt. Die Temperaturmessung und -regelung erfolgte dabei mittels eines Thermoelements, das durch Federkraft auf die Probe gedrückt wurde. Die Kühl- bzw. Heizrate betrug etwa  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Die Probenhalter wurden induktiv geheizt oder durch Schläuche mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so dass die Proben indirekt erwärmt bzw. abgekühlt wurden. Zur besseren Leitfähigkeit wurden die Proben vor den Versuchen dünn mit Kupferpaste bestrichen. Für die Dehnungsmessung wurde ein Extensometer

### *3 Experimentelles*

---

mit einer Messbasis von 11 mm verwendet, das ebenfalls mittels Federkraft auf die Proben aufgesetzt wurde.

## **3.5 EBSD / REM**

Zur Ermittlung der Orientierung der Einkristalle und der Überprüfung der Orientierung der Zug- und Druckproben nach dem Erodieren wurde ein Phillips XL40 ESEM Rasterelektronenmikroskop mit EBSD-Einheit des Herstellers TSL EDAX verwendet. In Abbildung 3.6 sind schematisch die idealen und die gemessenen Orientierungen ausgewählter Proben dargestellt. Die Abweichungen betrugen dabei weniger als  $8^\circ$  für alle Orientierungen.

Die Untersuchung der Bruchflächen der ermüdeten Proben erfolgte ebenfalls in diesem Rasterelektronenmikroskop. Zur Analyse mit dem Sekundärelektronendetektor und der EDX-Einheit war keine vorangehende Probenpräparation notwendig. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

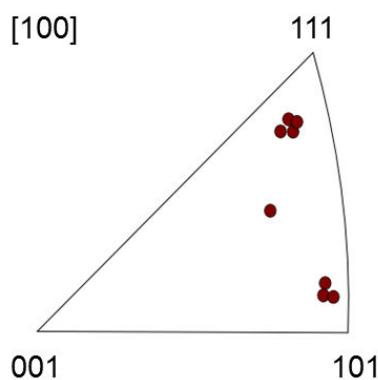


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der kristallografischen Orientierungen ausgewählter Proben.

## **3.6 TEM**

Um einen Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und dem Ermüdungsverhalten herstellen zu können, wurden ausgewählte Proben im Anschluss an die Ermüdungsversuche im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Hierfür wurde zunächst eine Scheibe der jeweiligen Probe getrennt und mechanisch auf 150 µm Stärke geschliffen. Danach wurden die Proben elektrolytisch gedünnt, so dass ein durchstrahlbarer Bereich entstand, der für die TEM-Analysen genutzt werden konnte. Die Präparation erfolgte in einem Twin-Jet Dünngerät unter Verwendung eines Elektrolyten bestehend aus 600 mL Methanol, 340 mL Butanol und 60 mL Perchlorsäure bei einer Temperatur von –25 °C und einer Zellspannung von 70 V. Die Beschleunigungsspannung des zur Verfügung stehenden TEM betrug 200 kV.



# 4 Ergebnisse

Es wurde in Kapitel 2.3 ausführlich dargestellt, dass eine Vielzahl von Faktoren Einfluss auf die zyklische Stabilität nahäquiatomarer NiTi-Einkristalle haben. Im Rahmen dieser Arbeit sollte insbesondere der Einfluss einer spannungsüberlager-ten Auslagerungsbehandlung untersucht werden. Hierfür wurden für verschiedene Probengeometrien und -orientierungen das pseudoelastische Verhalten und die mi-krostrukturellen Eigenschaften untersucht.

## 4.1 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Zugproben

### 4.1.1 Isotherme Ermüdungsversuche

Zunächst wurde die zyklische Stabilität von Zugproben, die in [1 1 1]-Richtung ori-entiert waren, untersucht. Die Proben wurden für 60 min bei 400 °C ausgelagert und anschließend ebenfalls in [1 1 1]-Richtung zyklisch belastet. In Abbildung 4.1 ist der jeweils erste Zyklus einer unter Zugspannung ausgelagerten und einer span-nungslos ausgelagerten Probe dargestellt. Die Umwandlungsspannung der unter Spannung ausgelagerten Probe a) weist dabei einen höheren Wert auf als die der anderen Probe. Die Hysteresenschleife der spannungslos ausgelagerten Probe b)

## 4 Ergebnisse

---

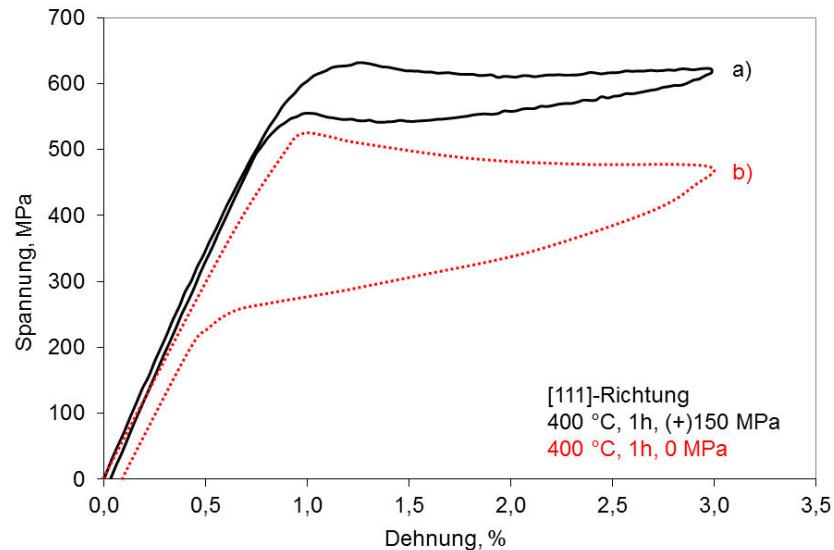


Abbildung 4.1: Erster Zyklus in [111]-Richtung orientierter Zugproben. Die Proben wurde 1 Stunde bei 400 °C a) unter Zugspannung oder b) spannungslos ausgelagert.

ist etwa doppelt so groß wie die der unter Spannung ausgelagerten Probe a). Es ist ebenfalls eine Restdehnung von etwa 0,1 % bereits nach einem Zyklus zu erkennen, wohingegen dieser Wert bei der Probe a) vernachlässigbar ist.

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen jeweils die Ergebnisse der Ermüdungsversuche für die Proben a) und b). Zur besseren Übersichtlichkeit werden nur die Zyklen 1, 2, 4, 16 und 100 dargestellt. Die Umwandlungsspannung bleibt für beide Proben über 100 Zyklen annähernd konstant. Diese beträgt für die spannungslos ausgelagerte Probe  $\sigma_{\text{trans},0 \text{ MPa}}$  etwa 520 MPa und für die unter Spannung ausgelagerte Probe  $\sigma_{\text{trans},150 \text{ MPa}}$  etwa 600 MPa. Die Hysteresengröße der unter Zugspannung ausgelagerten Probe (Abbildung 4.2) bleibt ebenfalls nahezu konstant und nach 100 Zyklen konnte nur eine minimale Restdehnung gemessen werden. Die Hysteresengröße der spannungslos ausgelagerten Probe (Abbildung 4.3) nimmt hingegen mit zunehmender Zyklenzahl ab, während die bleibende Restdehnung gleichzeitig bis auf 1 % ansteigt.

#### 4.1 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Zugproben

---

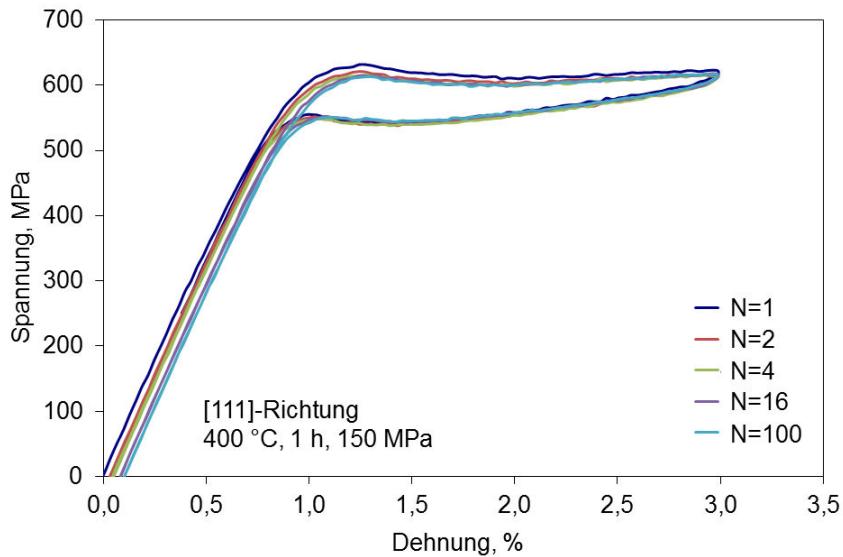


Abbildung 4.2: Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer in [111]-Richtung orientierten Probe, die zuvor unter Zugspannung ausgelagert wurde, nach [49]

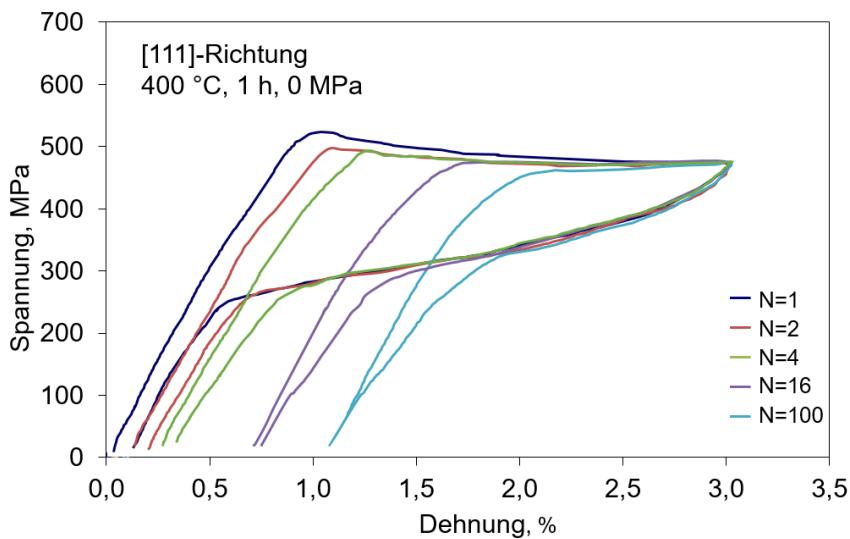


Abbildung 4.3: Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer in [111]-Richtung orientierten Probe, die spannungslos ausgelagert wurde, nach [49].

### 4.1.2 Thermozyklen

Es wurden Thermozyklen bei konstanter Zugspannung durchgeführt, um den Einfluss einer externen Spannung auf das Umwandlungsverhalten zu untersuchen. Im Folgenden werden die Umwandlungsspannung, Temperaturhysterese und Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit der Spannung für Proben mit verschiedenen Auslagerungsbehandlungen analysiert. Es wurden dabei sowohl Proben verwendet, die zuvor spannungslos ausgelagert wurden als auch Zugproben, die unter Druck- bzw. Zugspannungen ausgelagert wurden. Die in diesem Zusammenhang erwartete Mikrostruktur und Anzahl der Ausscheidungsvarianten entspricht Abbildung 2.18.

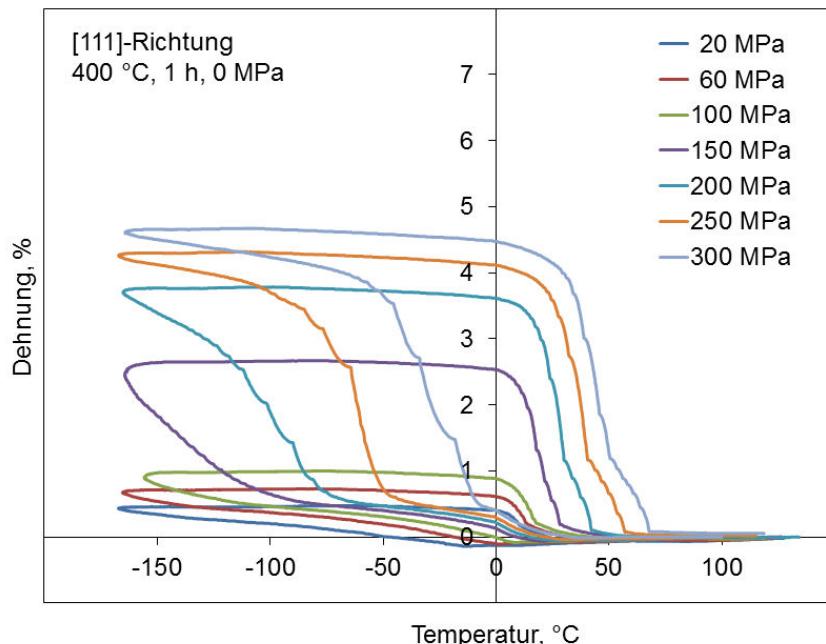


Abbildung 4.4: Dehnungs-Temperatur-Verlauf bei verschiedenen, innerhalb eines Zyklus jeweils konstanten Spannungen. Die Probe wurde zuvor spannungslos ausgelagert.

#### 4.1 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Zugproben

In Abbildung 4.4 ist der Dehnungs-Temperatur-Verlauf einer spannungslos ausgelagerten Probe dargestellt. Diese wurde zu Beginn auf 100 °C erwärmt und befand sich damit oberhalb der Austenitfinishtemperatur zunächst in der austenitischen B2-Phase. Es wurde anschließend eine konstante Spannung aufgebracht und die Probe gekühlt, so dass die martensitische Umwandlung stattfand. Die Martensitstarttemperatur nimmt dabei mit zunehmender konstanter Spannung zu. Die Umwandlungsdehnung steigt mit zunehmender konstanter Spannung auf bis zu 4,5 %. Die höchste konstante Spannung, bei der ein vollständig reversibler Temperatur-Dehnungszyklus durchlaufen werden konnte, beträgt 300 MPa. Bei niedrigen konstanten Spannungen wandelte die Probe zunächst einstufig von der B2- in die R-Phase um, da die für eine mehrstufige Umwandlung erforderliche Unterkühlung noch nicht erreicht werden konnte. Ab einer konstanten Spannung von 100 MPa konnte eine zweistufige Umwandlung B2-R-B19' beobachtet werden.

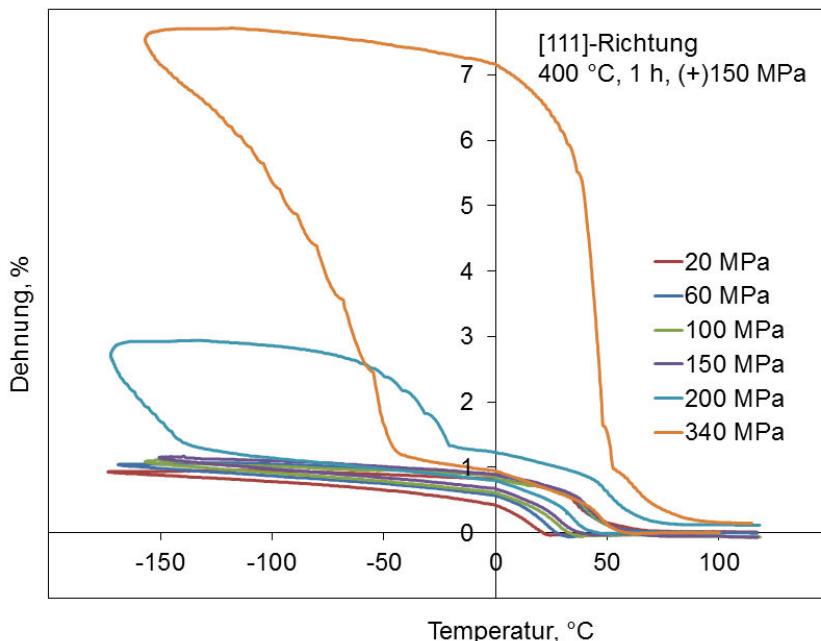


Abbildung 4.5: Dehnungs-Temperatur-Verlauf bei unterschiedlichen, jeweils konstanten Spannungen einer unter Zugspannungen ausgelagerten Probe.

## 4 Ergebnisse

---

Die in Abbildung 4.5 dargestellte unter Zugspannungen ausgelagerte Probe versagte bei einer konstanten Spannung über 340 MPa und wies dabei eine maximale Dehnung von 7,8 % auf. Erst ab einer konstanten Spannung oberhalb von 150 MPa konnte eine zweistufige Umwandlung beobachtet werden.

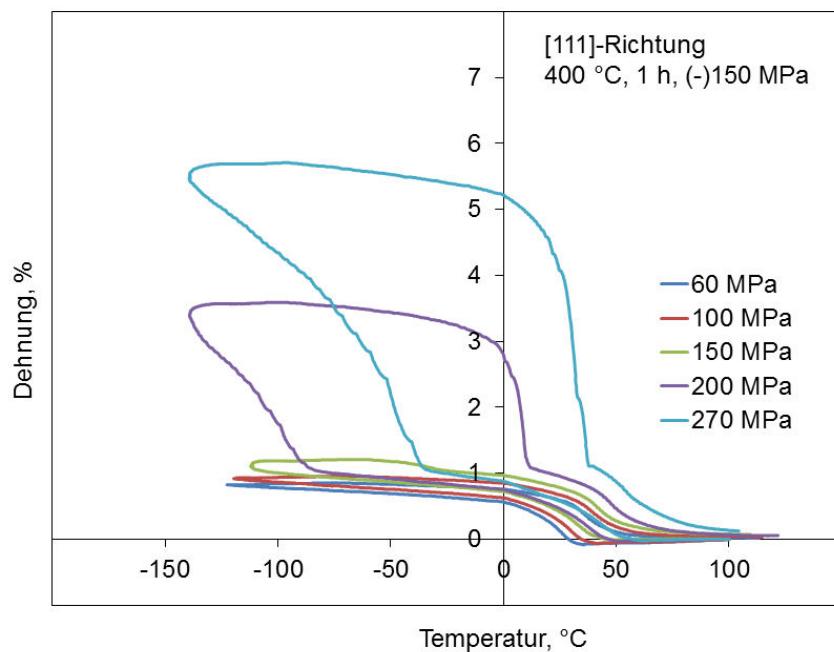


Abbildung 4.6: Dehnungs-Temperatur-Verlauf bei unterschiedlichen, jeweils konstanten Spannungen einer unter Druckspannungen ausgelagerten Probe.<sup>1</sup>

Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Verhältnis zwischen Habitusebene der Ausscheidungen und der Belastungsrichtung auf das Umwandlungsverhalten hat, wurden Thermozyklen an einer Probe durchgeführt, die unter Druckspannungen ausgelagert wurde. Der in Abbildung 4.6 dargestellte Dehnungs-Temperatur-Verlauf dieser Probe zeigt einen maximalen Dehnungswert von 5,8 % bei einer konstanten Spannung von 270 MPa. Eine zweistufige Umwandlung ist ebenso wie nach dem

<sup>1</sup>Die Auslagerung der Probe unter Druck erfolgte im Rahmen der Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Chumlyakov am Siberian Physical-Technical Institute der Tomsk State University

#### 4.1 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Zugproben

Auslagern unter Zugspannungen erst ab einer konstanten Spannung von 150 MPa zu erkennen.

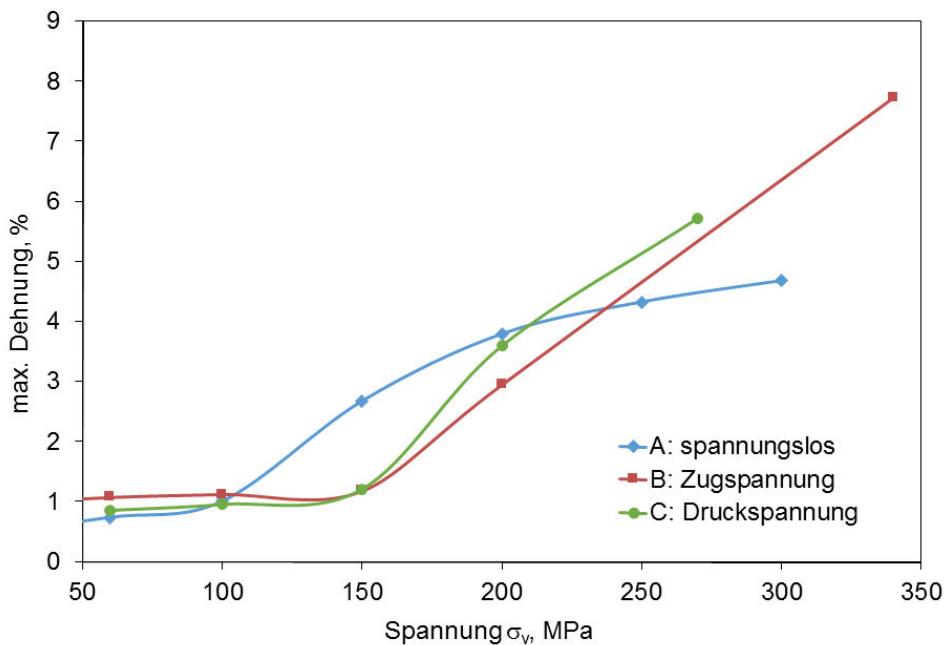


Abbildung 4.7: Vergleich der Umwandlungsdehnungen bei konstanten Spannungen während eines Temperaturzyklus für Proben, die zuvor a) spannungslös ausgelagert, b) unter Zugspannungen ausgelagert und c) unter Druckspannungen ausgelagert wurden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Temperaturzyklen miteinander verglichen, um den Einfluss der Auslagerungsbehandlung auf die Formgedächtniseigenschaften zu untersuchen. Abbildung 4.7 zeigt die maximalen Dehnungen, die während eines Temperaturzyklus für die jeweiligen Proben gemessen wurden. Dabei fällt auf, dass Proben, die zuvor spannungslös ausgelagert wurden, bei niedrigeren kritischen Dehnungen umwandeln und die Kurve bei einer konstanten Spannung von etwa 200 MPa einen Sättigungswert erreicht. Die Umwandlungsdehnungen der unter Spannung ausgelagerten Proben nehmen dagegen auch für Werte von  $\sigma_v > 250$  MPa noch zu. Der annähernd identische Verlauf der beiden Kurven deu-

## 4 Ergebnisse

---

tet zudem darauf hin, dass der Spannungszustand während des Auslagerns keinen Einfluss auf das Verhalten während der Temperaturzyklen hat.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die zweistufige Umwandlung bei spannungslos ausgelagerten Proben bereits bei niedrigeren von außen aufgebrachten Spannungen erfolgt als bei den unter Zug- oder Druckspannungen ausgelagerten Proben. Die Zunahme der Dehnung und damit der Beginn der zweistufigen Umwandlung erfolgt bei spannungslos ausgelagerten Proben ab  $\sigma_v > 100 \text{ MPa}$ , bei unter Spannung ausgelagerten Proben ab  $\sigma_v > 150 \text{ MPa}$ . Interessant ist dabei, dass dieser Wert der Spannung entspricht, mit dem die Proben während des spannungsüberlagerten Auslagerns belastet wurden.

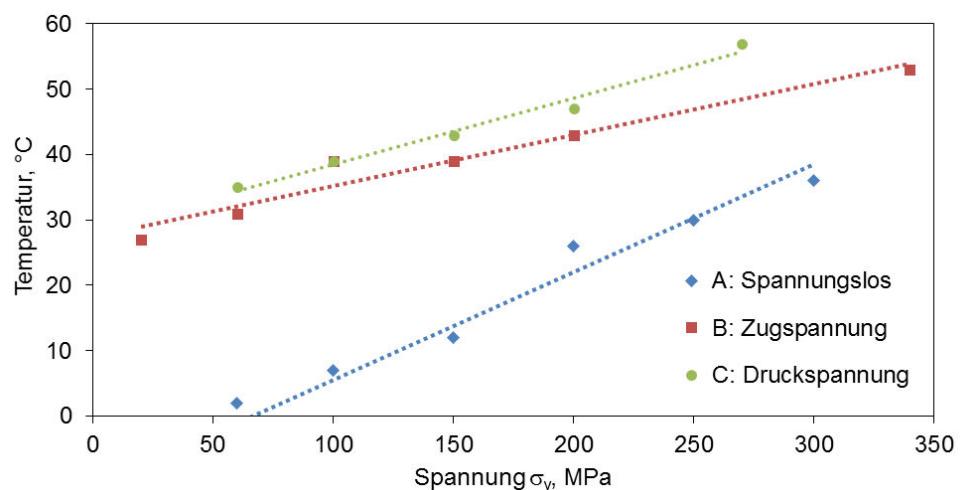


Abbildung 4.8: Martensitstarttemperaturen für Zugproben, die a) spannungslos ausgelagert, b) unter Zugspannungen ausgelagert und c) unter Druckspannungen ausgelagert wurden.

In Abbildung 4.8 sind die Martensitstarttemperaturen der ausgelagerten Zugproben bei verschiedenen konstanten Spannungen dargestellt. Erwartungsgemäß verschiebt sich  $M_s$  mit steigender konstanter Spannung zu höheren Temperaturen, beträgt bei der spannungslos ausgelagerten Probe jedoch etwa  $20^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$  weniger als bei den unter Druck- oder Zugspannungen ausgelagerten Proben.

#### *4.1 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Zugproben*

---

Der Einfluss einer dem Auslagerungsprozess überlagerten Spannung auf den Volumenanteil der Ausscheidungen ist gering (siehe 2.4). Demnach ist auch der Nickelgehalt in der Matrix nach dem Auslagern lediglich abhängig von der Auslagerungszeit und -dauer, aber unabhängig von der beaufschlagten Spannung. Dementsprechend kann ein allein durch die chemische Zusammensetzung entstandener Effekt ausgeschlossen werden. Chumlyakov et al. [10] nehmen vielmehr an, dass die durch das Auslagern unter Spannung zusätzlich eingebrachten internen Spannungsfelder eine Verschiebung der Martensitstarttemperatur zu höheren Temperaturen bewirken.

Es wurde außerdem die Breite der Temperaturhysterese für spannungslose und unter Spannung ausgelagerte Proben bei verschiedenen konstanten Spannungen bestimmt. Gemessen wurde die Breite der Temperaturhysterese an der Stelle, an der die Umwandlung zur Hälfte abgeschlossen ist [38, 50]. Es ist bekannt, dass die Temperaturhysterese mit zunehmenden äußeren konstanten Spannungen bei ausgelagerten NiTi-Legierungen mit niedrigem Nickelgehalt (50,1 At. % bis 50,4 At. %) zunimmt, während sie bei ausgelagerten NiTi-Legierungen mit hohem Nickelgehalt (50,8 At. % bis 51,5 At. %) abnimmt [38]. Dies gilt grundsätzlich auch für den Verlauf der in Abbildung 4.9 dargestellten Temperaturhysteresen. Die Breite der Hysteresen nimmt zunächst leicht ab. Es erfolgt eine schlagartige Zunahme mit Auftreten der zweistufigen Umwandlung bei konstanten Spannungen  $\sigma_v > 100 \text{ MPa}$  beziehungsweise  $\sigma_v > 150 \text{ MPa}$ , daraufhin nimmt die Temperaturhysterese aber weiter ab.

Es ist außerdem zu sehen, dass die Temperaturhysterese der spannungslos ausgelagerten Proben bei gleicher konstanter Spannung deutlich größer ist als die Hysteresen der unter Spannung ausgelagerten Proben. Demnach zeigt sich ergänzend zu der Erhöhung der Martensitstarttemperaturen, dass nach einer spannungsüberlagerten Auslagerung geringere Unterkühlungen zur Umwandlung erforderlich sind.

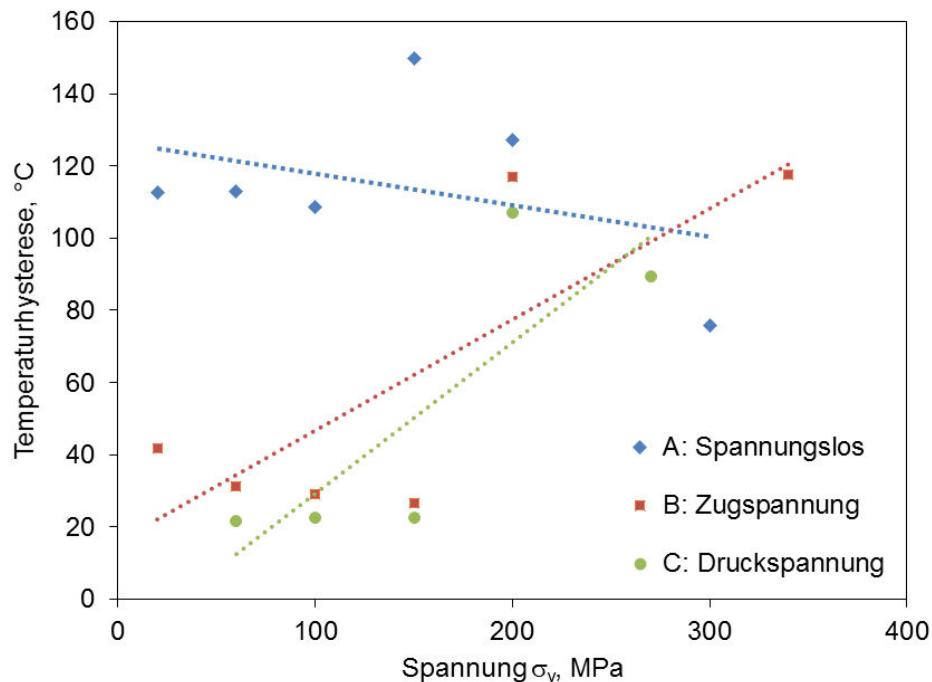


Abbildung 4.9: Vergleich der Breite der Temperaturhysteresen für Zugproben, die  
a) spannungslos ausgelagert, b) unter Zugspannungen ausgelagert  
und c) unter Druckspannungen ausgelagert wurden.

## 4.2 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Druckproben

Aufgrund der geringen Größe der gelieferten Einkristalle war es nicht möglich Zugproben mit unterschiedlichen Orientierungen herzustellen, daher wurden weiterführende Versuche mit Miniatur-Druckproben durchgeführt. Es sollte zunächst überprüft werden, ob sich die positiven Auswirkungen des spannungsüberlagerten Auslagerns auf die zyklische Stabilität der Zugproben auch auf Druckproben übertragen lassen. Anschließend sollte untersucht werden, ob die kristallografische Orientierung der vorhandenen Ausscheidungsvariante im Verhältnis zur Belastungsrichtung,

## 4.2 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Druckproben

das heißt der Winkel zwischen Habitusebene der Ausscheidungen und der Belastungsrichtung, einen Einfluss auf das pseudoelastische Verhalten hat.

### 4.2.1 [1 1 1]-Richtung

In Abbildung 4.10 ist der zyklische Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer unter Druckspannungen ausgelagerten Probe dargestellt. Das Auftreten des Anlaufverhaltens ist hier der speziellen Art der Dehnungsmessung geschuldet. Da die Druckproben bei der Präparation vermutlich nicht vollkommen plan geschliffen wurden, werden erst bei einer geringen Vorspannung die eigentlichen Dehnungen der Probe vom Miniaturextensometer gemessen.

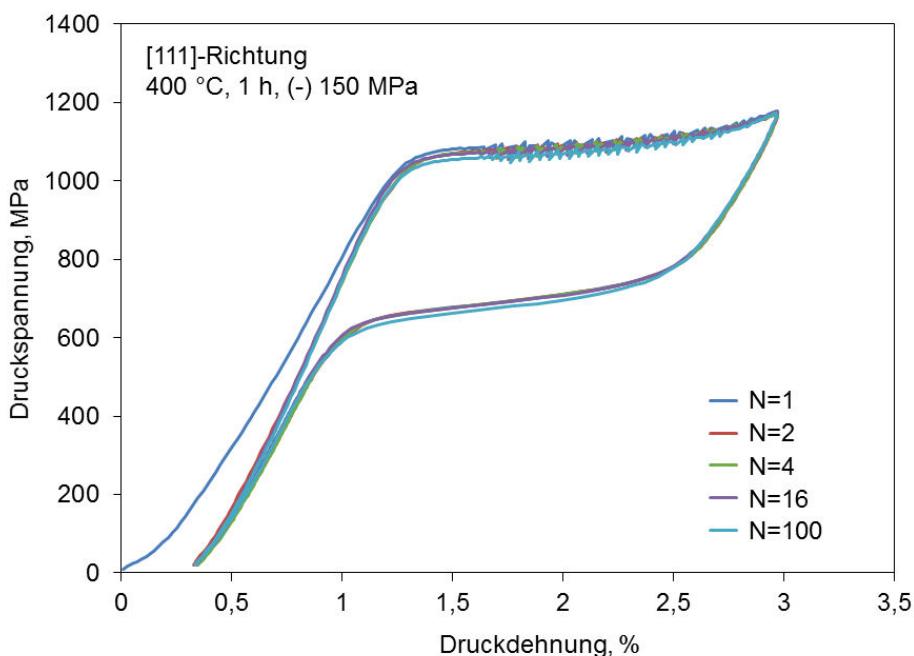


Abbildung 4.10: Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer in [1 1 1]-Richtung orientierten Probe, die zuvor bei 400 °C unter Druckspannungen ausgelagert wurde.

## 4 Ergebnisse

---

Die Umwandlungsspannung  $\sigma_{\text{trans}, -150 \text{ MPa}}$  liegt mit ca. 1050 MPa wesentlich höher als bei den zuvor untersuchten Zugproben. Die Änderung der Hysteresengröße ist nach dem ersten Zyklus minimal, so dass die Kurven der Zyklen 2 bis 100 annähernd identisch verlaufen. Die Zunahme der bleibenden Restdehnung ist ebenfalls gering und beträgt nach 100 Zyklen etwa 0,3 %. Es ist zu erkennen, dass das Ermüdungsverhalten in [111]-Richtung orientierter Proben im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Studien, die spannungsloses Auslagern untersuchten (siehe Abbildung 2.13), durch spannungsüberlagertes Auslagern deutlich verbessert werden kann.

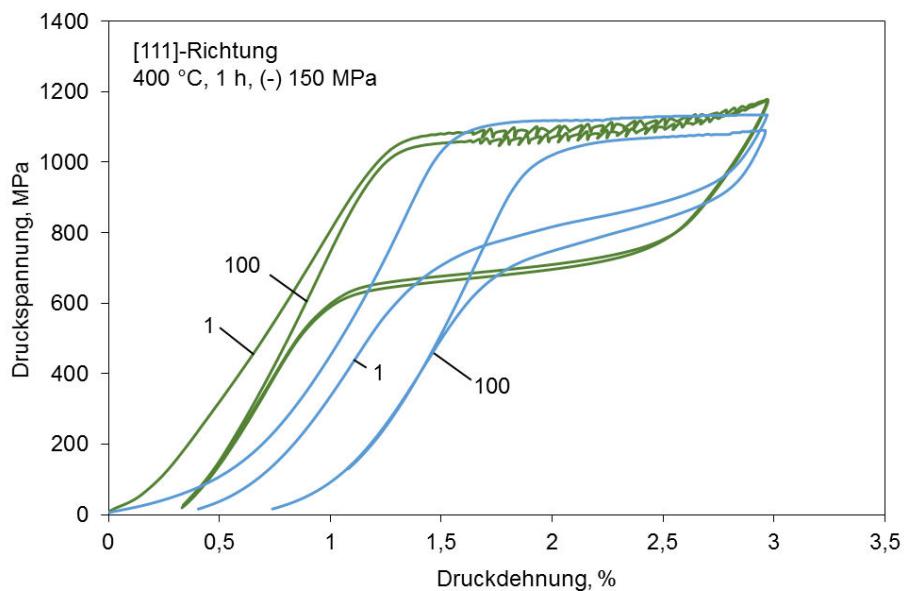


Abbildung 4.11: Erster und 100. Zyklus des Spannungs-Dehnungs-Verlaufs zweier unter Druckspannungen ausgelagerten Proben. Beide Proben waren in [111]-Richtung orientiert.

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.11 jeweils der erste und 100. Zyklus der in Abbildung 4.10 dargestellten Probe und einer weiteren in [111]-Richtung orientierten Probe dargestellt. Obwohl beide Proben die gleiche Wärmebehandlung durchlaufen haben, schwankt die Güte der zyklischen Stabilität zwischen den ein-

## *4.2 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf das pseudoelastische Verhalten bei Druckproben*

---

zellen Proben. Die Umwandlungsspannung ist bei beiden Proben annährend gleich hoch, die bleibende Restdehnung der zweiten Probe beträgt jedoch nach 100 Zyklen etwa 0,7 %. Damit einhergehend ist auch die Hysteresengröße deutlich gesunken.

### **4.2.2 [1 1 0]- und [3 2 1]-Richtung**

Nachdem gezeigt wurde, dass die zyklische Stabilität von in [1 1 1]-Richtung orientierten NiTi-Einkristallen sowohl für Zug- als auch für Druckproben durch spannungsüberlagertes Auslagern verbessert werden konnte, sollten auch andere kristallografische Orientierungen untersucht werden. Es wurden hierzu zwei Orientierungen ausgewählt:

- Die [1 1 0]-Richtung liegt senkrecht zur Belastungsrichtung während des Auslagerns.
- Die [3 2 1]-Richtung, die mittig im stereografischen Dreieck liegt und für die gilt, dass bei der martensitischen Umwandlung nur eine Martensitvariante aktiviert werden sollte [36].

Der in Abbildung 4.12 dargestellte Spannungs-Dehnungs-Verlauf der in [1 1 0]-Richtung orientierten Probe zeigt, dass auch für diese Orientierung nach spannungsüberlagerten Auslagern mittlere bis gute zyklische Stabilität vorhanden ist. Die Umwandlungsspannung liegt bei ca. 950 MPa und nimmt im Verlauf von 100 Zyklen nur geringfügig ab. Die bleibende Restdehnung betrug nach Versuchsende ca. 0,9 % und es ist zu erkennen, dass die Hysteresengröße leicht abgenommen hat.

Die in [3 2 1]-Richtung orientierte Probe (Abbildung 4.13) weist bereits nach den ersten beiden Zyklen eine hohe Restdehnung auf, die nach 100 Zyklen ca. 2,7 % beträgt. Die Hysteresengröße nimmt deutlich ab und ist bereits nach 16 Zyklen vernachlässigbar.

## 4 Ergebnisse

---

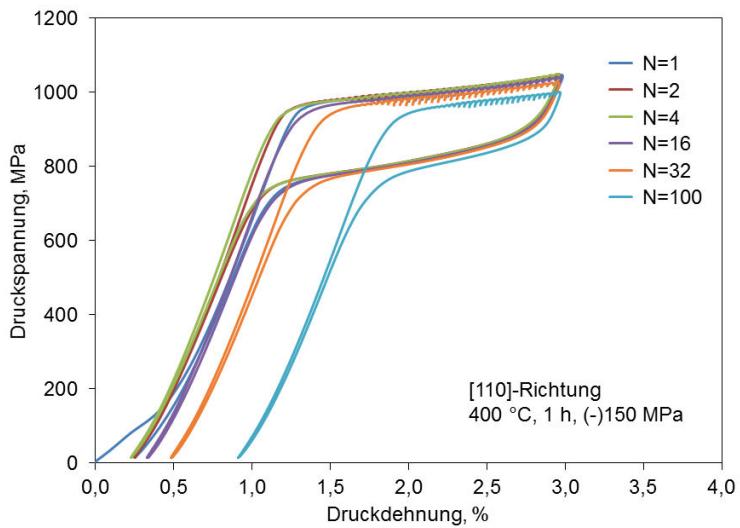


Abbildung 4.12: Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer bei 400 °C unter Druckspannungen ausgelagerten Probe. Die Belastung während der Ermüdungsversuche erfolgte in [110]-Richtung.

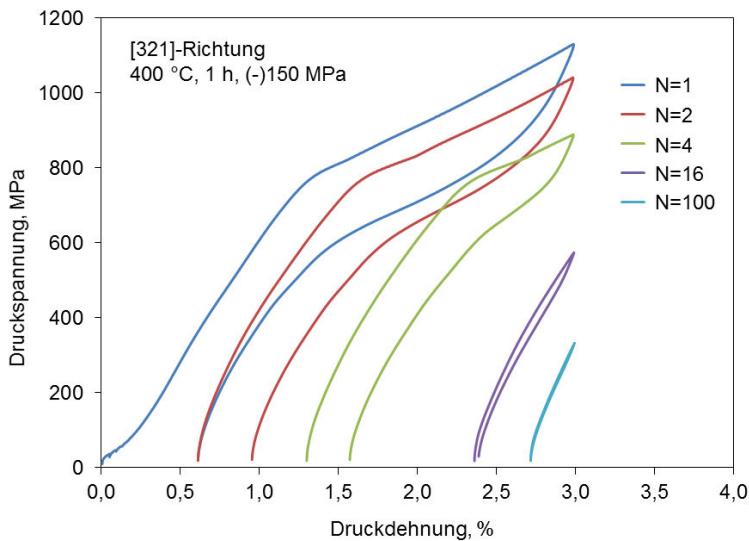


Abbildung 4.13: Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer bei 400 °C unter Druckspannungen ausgelagerten Probe. Die Belastung während der Ermüdungsversuche erfolgte in [321]-Richtung.

### 4.2.3 Teilweises spannungsüberlagertes Auslagern

Um zu überprüfen, ob auch teilweise spannungsüberlagertes Auslagern einen Einfluss auf die zyklische Stabilität hat, wurden große Druckproben 30 Minuten spannungslos und direkt anschließend 30 Minuten unter Druckspannung bei 400 °C ausgelagert. Daraufhin wurden die hieraus gefertigten kleinen Druckproben, die in [110]-Richtung oder [111]-Richtung orientiert waren, zyklisch belastet.

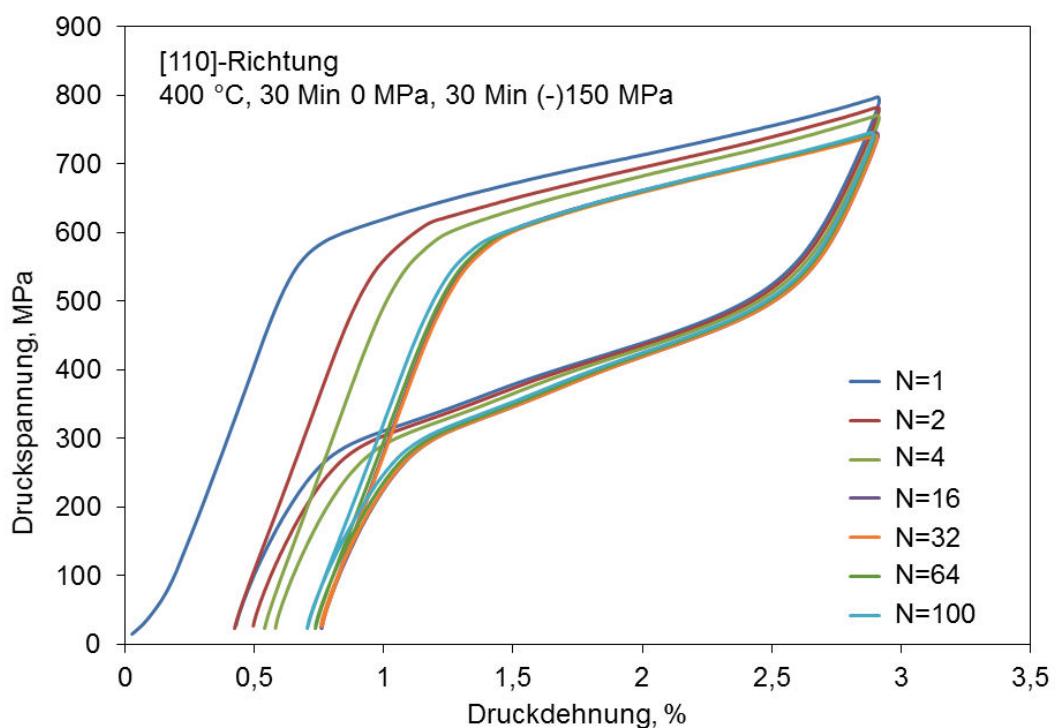


Abbildung 4.14: Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer bei 400 °C teilweise unter Druckspannungen ausgelagerten Probe. Die Belastung während der Ermüdungsversuche erfolgte in [110]-Richtung.

Abbildung 4.14 zeigt den zyklischen Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer Probe, die in [110]-Richtung orientiert ist. Die maximale Umwandlungsspannung ist mit 575 MPa deutlich niedriger als bei vollständig unter Spannung ausgelagerten Proben der gleichen Orientierung. Die zyklische Stabilität kann als gut bewertet werden,

## 4 Ergebnisse

---

die bleibende Restdehnung beträgt nach 100 Zyklen 0,7 % und die Umwandlungs- spannung ist im Vergleich zum ersten Zyklus lediglich um 15 MPa gesunken. Es fällt auf, dass die Restdehnung ab dem 32. Zyklus bei gleichbleibender Hysteresen- größe wieder leicht abnimmt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass komplexere Umordnungsvorgänge der inneren Spannungen stattfinden und sollte in weiterfüh- renden Untersuchungen genauer betrachtet werden.

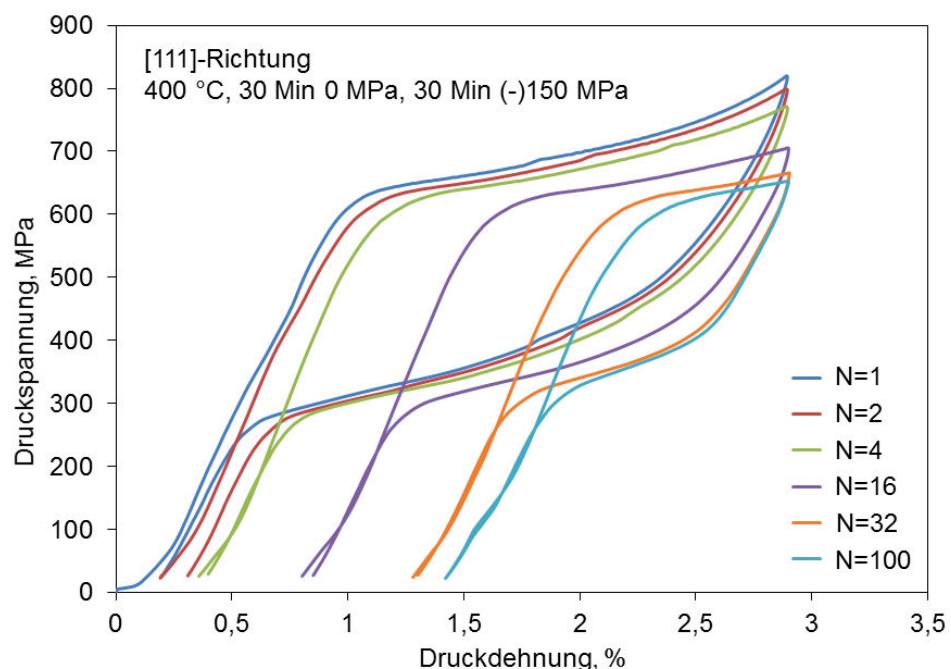


Abbildung 4.15: Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer bei 400 °C teilwei- se unter Druckspannungen ausgelagerten Probe. Die Belastung während der Ermüdungsversuche erfolgte in [111]-Richtung.

Der positive Effekt, den vollständiges spannungsüberlagertes Auslagern auf die zyklische Stabilität in [111]-Richtung orientierter Einkristalle hat, wird nach ei- ner teilweise spannungsüberlagerten Auslagerung deutlich geringer. Dies ist in Ab- bildung 4.15 dargestellt. Die Umwandlungsspannung ist hier ebenfalls geringer und beträgt im ersten Zyklus ca. 620 MPa, im letzten Zyklus ca. 575 MPa. Nach

100 Zyklen beläuft sich die bleibende Restdehnung auf 1,4 % und die Größe der Hysterese ist dementsprechend gesunken.

## **4.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen**

### **4.3.1 Einfluss des Auslagerns unter Spannung auf die Mikrostruktur**

Um den Zusammenhang zwischen pseudoelastischem Verhalten und der Anzahl der Varianten an Ausscheidungen zu bestätigen, wurde die Mikrostruktur im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Hierzu wurden die Proben zunächst spannungslos oder unter Spannung ausgelagert. Bei allen Proben, die unter Spannung ausgelagert wurden, lag die Belastungsrichtung während der Auslagerung in [1 1 1]-Richtung.

Daraufhin erfolgte zunächst die Durchführung der isothermen Ermüdungsversuche, bevor schließlich TEM-Aufnahmen von ausgewählten Proben gemacht wurden. Aufgrund der geringen Größe, der feinen Verteilung der Ausscheidungen und der hohen Kontraste durch die Spannungsfelder nach einer Auslagerung bei 400 °C erwiesen sich die mikrostrukturellen Untersuchungen jedoch als schwierig.

Es wurden zunächst TEM-Aufnahmen spannungslos ausgelagerter Proben gemacht, um den Einfluss der verschiedenen Wärmebehandlungen auf die Mikrostruktur untersuchen zu können. Erwartungsgemäß bilden sich nach einer spannungslosen Auslagerungsbehandlung alle vier möglichen Varianten der Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-Ausscheidungen. Drei davon sind in der Hellfeld-Aufnahme der in [1 1 1]-Richtung orientierten Zugprobe in Abbildung 4.16 relativ gut sichtbar. Die vierte Variante ist aufgrund des überlagerten Kontrastes durch die Kohärenzspannungsfelder jedoch nur schwer

## 4 Ergebnisse

---

erkennbar. Die durchschnittliche Größe der vorhandenen Ausscheidungen betrug nach dem einstündigen Auslagern bei 400 °C etwa 20 nm.

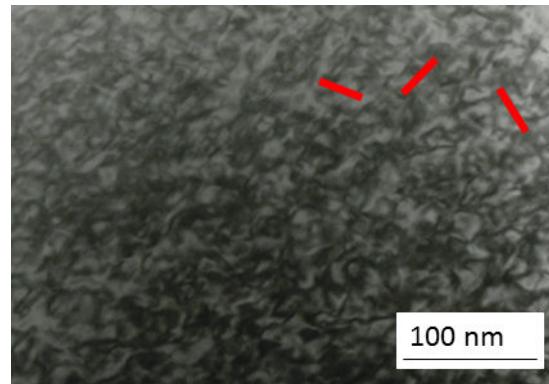


Abbildung 4.16: TEM-Hellfeldbild einer spannungslos ausgelagerten Probe (400 °C, 1 h), [112]-Zonenachse. Die drei sichtbaren Ausscheidungsvarianten wurden beispielhaft markiert.

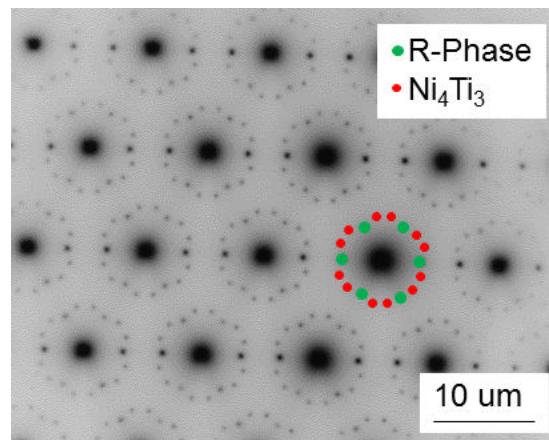


Abbildung 4.17: Beugungsbild, [111]-Zonenachse. Die Probe wurde zuvor spannungslos ausgelagert, bei den anschließenden isothermen Ermüdungsversuchen entsprach die Belastungsrichtung der [111]-Richtung.

#### 4.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen

---

In Abbildung 4.17 ist das Beugungsbild einer zuvor spannungslos ausgelagerten Probe dargestellt. Während der zyklischen Spannungs-Dehnungs-Versuche entsprach die Belastungsrichtung der [1 1 1]-Richtung. In der [1 1 1]-Zonenachse sind die charakteristischen Ausscheidungsreflexe sowie Reflexe der R-Phase zu erkennen.

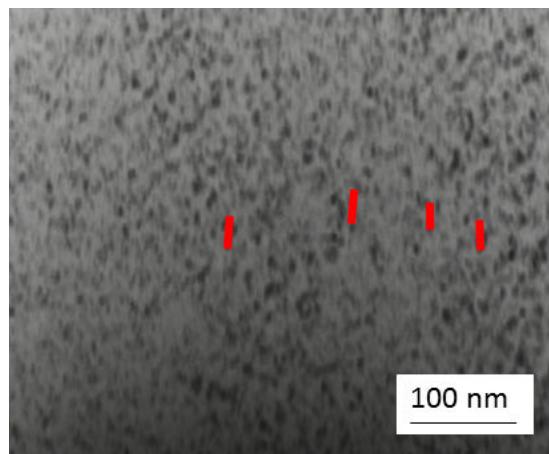


Abbildung 4.18: TEM-Dunkelfeldbild einer Probe, die zuvor unter Zugspannungen ausgelagert wurde. Einige Ausscheidungen wurden beispielhaft gekennzeichnet, die Markierungen zeigen die dominante Ausscheidungsvariante. Die Belastungsrichtung während der Auslagerung und des anschließenden Ermüdungsversuchs entsprach der [1 1 1]-Richtung.

Anschließend wurden die unter Spannung ausgelagerten Zug- und Druckproben verschiedener kristallografischer Orientierungen dahingehend untersucht, ob es mittels spannungsüberlagertem Auslagern gelingt, gezielt eine Mikrostruktur mit lediglich einer einzigen Ausscheidungsvariante einzustellen. Im Dunkelfeldbild einer Probe, die zuvor unter Zugspannungen ausgelagert wurde (Abbildung 4.18), wurden zur besseren Darstellung einige Ausscheidungen beispielhaft markiert. Die Ausscheidungen sind sehr fein (ca. 15 nm) und es ist vorwiegend diese eine Familie der  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen zu erkennen.

In Abbildung 4.19 ist die TEM-Aufnahme einer Probe, die zuvor unter Druckspannungen ausgelagert wurde, dargestellt. In der Hellfeldaufnahme sind ebenfalls Aus-

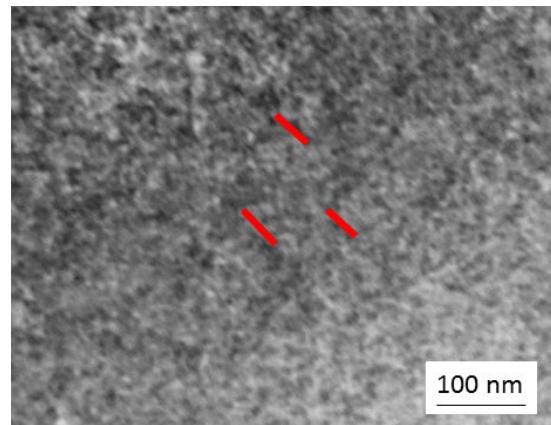


Abbildung 4.19: TEM-Hellfeldbild einer Probe, die zuvor unter Druckspannung ausgelagert wurde. Einige Ausscheidungen der Vorzugsorientierung wurden beispielhaft markiert. Die Belastungsrichtung während der Auslagerung und des anschließenden Ermüdungsversuchs entsprach der [1 1 1]-Richtung.

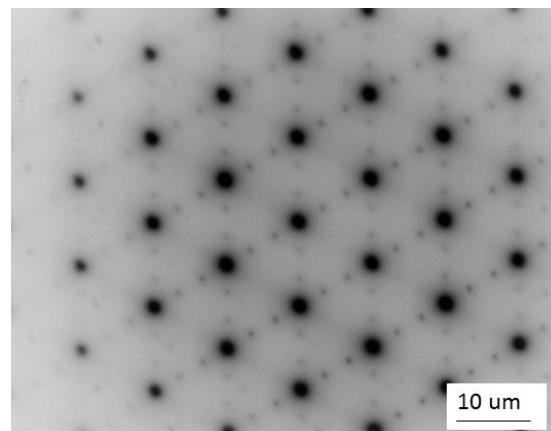


Abbildung 4.20: TEM-Beugungsbild, [1 1 1]-Zonenachse. Die Probe wurde zuvor unter Druckspannung ausgelagert, bei den anschließenden isothermen Ermüdungsversuchen entsprach die Belastungsrichtung der [1 1 1]-Richtung.

#### 4.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen

---

scheidungen mit einer Vorzugsorientierung zu erkennen. Im zugehörigen Beugungsbild in Abbildung 4.20 sind für die [111]-Zonenachse lediglich R-Phasen-Reflexe vom Typ 1/3  $\langle 110 \rangle$  zu erkennen. Die in dieser Orientierung nicht vorhandenen  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Reflexe deuten somit darauf hin, dass mindestens eine Ausscheidungsvariante nicht vorhanden ist.

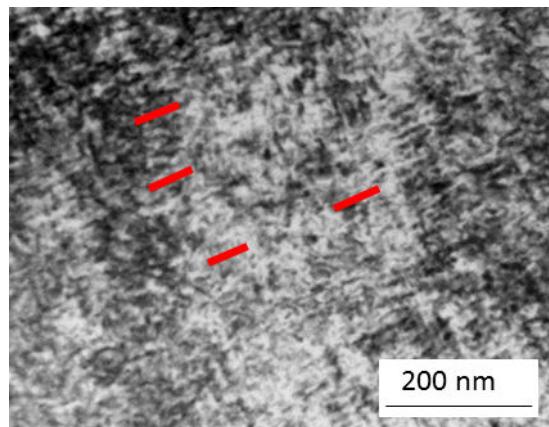


Abbildung 4.21: TEM-Hellfeldbild einer Probe, die zuvor unter Druckspannung in [111]-Richtung ausgelagert wurde. Einige Ausscheidungen wurden beispielhaft gekennzeichnet, die Markierungen zeigen die dominante Ausscheidungsvariante. Die Belastungsrichtung während der isothermen Ermüdungsversuche entsprach der [321]-Richtung.

Abbildung 4.21 zeigt das Hellfeldbild einer Probe, die in den Vorversuchen unter Druckspannung in [111]-Richtung ausgelagert und anschließend in [321]-Richtung belastet wurde. Es ist eine Vorzugsorientierung zu erkennen und die Größe der Ausscheidungen beträgt durchschnittlich ca. 25 nm.

Die zugehörigen Beugungsbilder sind in Abbildung 4.22 dargestellt. In der  $[\bar{3}\bar{5}\bar{1}]$ -Zonenachse (Abbildung 4.22 a)) sind die Reflexe der R-Phase als auch die für  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen charakteristische Reflexe vom Typ 1/7  $\langle 321 \rangle$  sichtbar. Das Beugungsbild der [111]-Achse in Abbildung 4.22 b) zeigt dagegen lediglich Reflexe der R-Phase, was darauf schließen lässt, dass auch in dieser Probe mindestens ei-

## 4 Ergebnisse

---

ne Ausscheidungsvariante nicht vorhanden ist, da die Ausscheidungs-Reflexe sonst auch für diese Orientierung hätten vorhanden sein müssen.

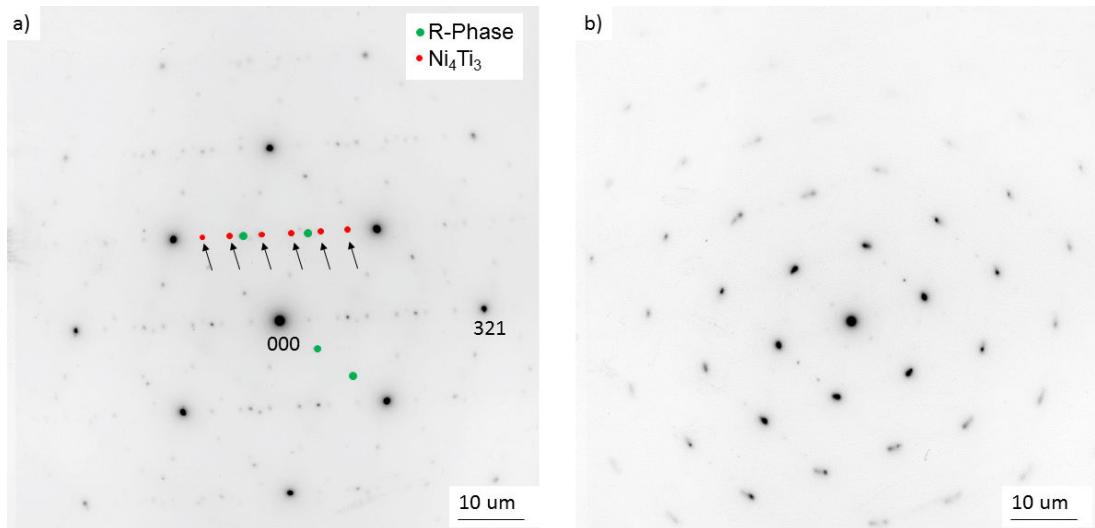


Abbildung 4.22: TEM-Beugungsbilder einer in [3 2 1]-Richtung belasteten Probe, die zuvor unter Druckspannung in [1 1 1]-Richtung bei 400 °C ausgelagert wurde. a) [3 5 1]-Zonenachse, Ausscheidungsreflexe teilweise markiert b) [1 1 1]-Zonenachse.

Um festzustellen welchen Einfluss teilweises spannungsüberlagertes Auslagern auf die Mikrostruktur hat, wurden zwei dieser Proben untersucht. Beide Proben wurden vor den TEM-Aufnahmen 30 Minuten spannungslos und dann 30 Minuten unter Druckspannung bei 400 °C ausgelagert, anschließend wurden zyklische Spannungs-Dehnungs-Versuche durchgeführt. Die Belastungsrichtung während der isothermen Ermüdungsversuche entsprach dabei in beiden Fällen der [1 1 0]-Richtung. Im Hellfeldbild der ersten Probe sind zwei Ausscheidungsvarianten zu erkennen. Eine Variante überwiegt deutlich, diese ist in Abbildung 4.23 a) markiert. Bei Vorhandensein aller vier Familien von Ausscheidungen würde auf jeder der {1 1 1}-Ebenen jeweils eine Variante aufwachsen, so dass auch für diese [1 1 1]-Orientierung Ausscheidungsreflexe vorhanden sein müssten. Im dazugehörigen Beugungsbild (Abbildung 4.23 b)) sind hingegen lediglich R-Phasenreflexe, aber keine charakte-

#### 4.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen

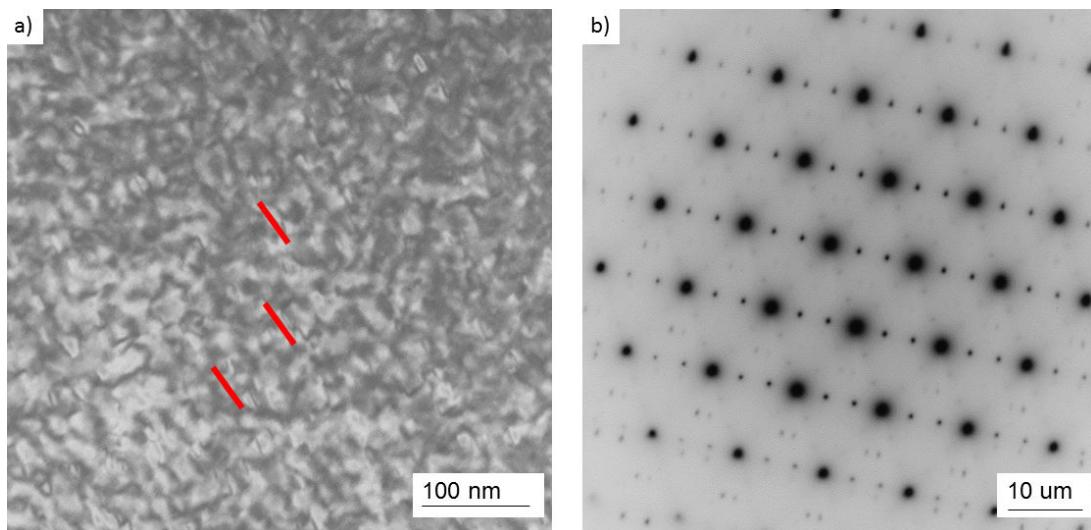


Abbildung 4.23: TEM-Aufnahmen einer zuvor teilweise unter Spannung ausgelagerten Probe ( $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 30 min 0 MPa, 30 min  $-150\text{ MPa}$ ). a) Hellfeldbild: Die dominante Ausscheidungsvariante wurde beispielhaft markiert, b) Beugungsbild, [1 1 1]-Zonenachse.

ristischen Teilchenreflexe vorhanden. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass das Wachstum mindestens einer Ausscheidungsvariante weitestgehend unterdrückt wurde.

Die Aufnahmen einer weiteren Probe, die 30 Minuten spannungslos und 30 Minuten unter Spannung ausgelagert wurde, unterstützen die Vermutung, dass teilweise spannungsüberlagertes Auslagern zunächst zur Bildung von vier Ausscheidungsvarianten führt, die Bildung einer bestimmten Ausscheidungsvariante aber schließlich überwiegt. Abbildung 4.24 a) zeigt ein Beugungsbild der [0 1 2]-Zonenachse, hier sind die typischen Ausscheidungsreflexe vom Typ  $1/7 \langle 3 2 1 \rangle$  sichtbar. Im Dunkelfeldbild (Abbildung 4.24 b)) sind Ausscheidungen mit verschiedenen Orientierungen sichtbar, wobei eine Orientierung aber deutlich dominiert. Im eingeblendeten Beugungsbild ist der Reflex, mit dem die Dunkelfeldaufnahme gemacht wurde, markiert.

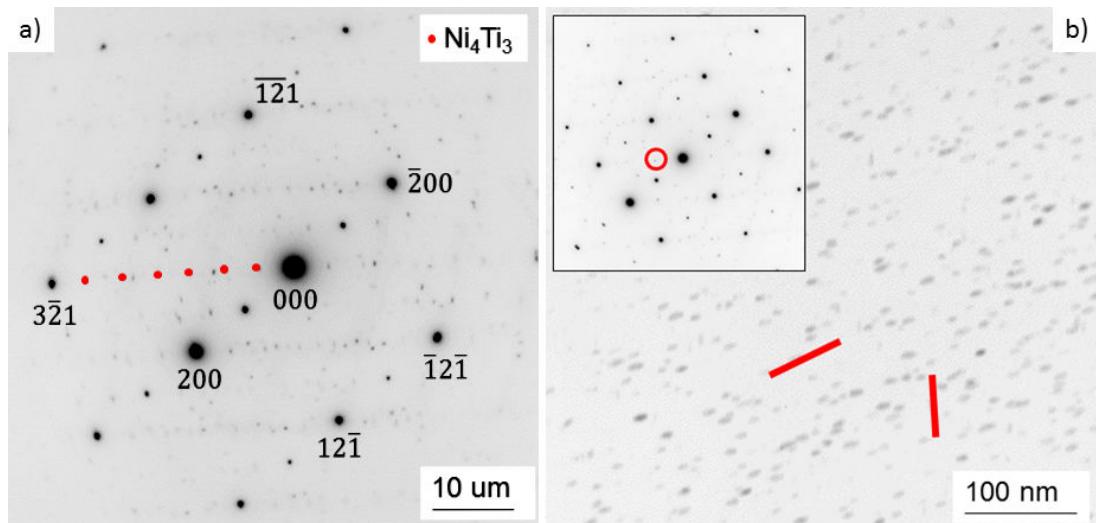


Abbildung 4.24: TEM-Aufnahmen einer zuvor teilweise unter Spannung ausgelagerten Probe ( $400^{\circ}\text{C}$ , 30 min 0 MPa, 30 min  $-150$  MPa). a) Beugungsbild, [0 1 2]-Zonenachse und b) Dunkelfeld-Aufnahme: Es sind zwei Varianten sichtbar, diese wurden beispielhaft markiert.

### 4.3.2 Untersuchung der Mikrostruktur nach vorzeitigem Versagen

Einige der Proben versagten bereits im ersten Zyklus, dies betraf sowohl spannungslos ausgelagerte Proben als auch unter Zug- oder Druckspannungen ausgelagerte Proben. Um die Ursache hierfür zu finden, wurden die Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Bruchfläche einer spannungslos ausgelagerten Zugprobe ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Die Belastungsrichtung während des isothermen Ermüdungsversuchs entsprach der kristallografischen [1 1 1]-Richtung der Probe. Bereits bei erstmaliger Verformung versagte diese Probe bei ca. 580 MPa. Es sind Spaltbruchflächen sowie porige Bereiche sichtbar, die für das frühzeitige Versagen verantwortlich sein können. Diese Probe wurde aus einem anderen Einkristall herausgetrennt als die zuvor betrachteten. Alle weiteren aus diesem Einkristall hergestellten Zugproben versag-

#### 4.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen

ten ebenfalls nach wenigen Zyklen. Es ist daher nicht auszuschließen, dass es bereits bei der Herstellung des Einkristalls zur Defektbildung, beispielsweise einer starken Porenbildung in den interdendritischen Bereichen, kam.

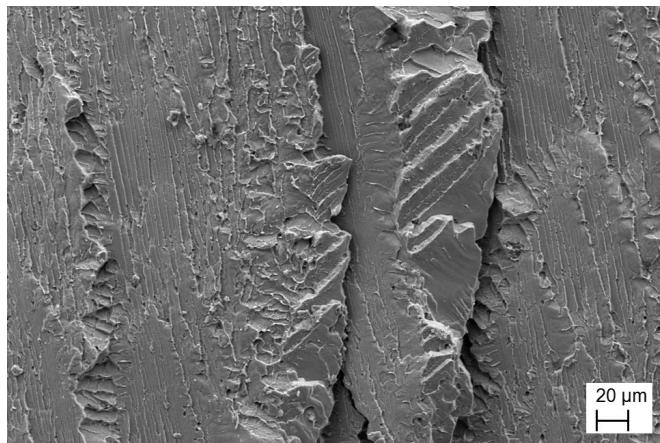


Abbildung 4.25: Bruchfläche einer Zugprobe, die vor den Versuchen bei 400 °C spannungslos ausgelagert wurde. Die Probe versagte bereits nach erstmaliger Verformung.

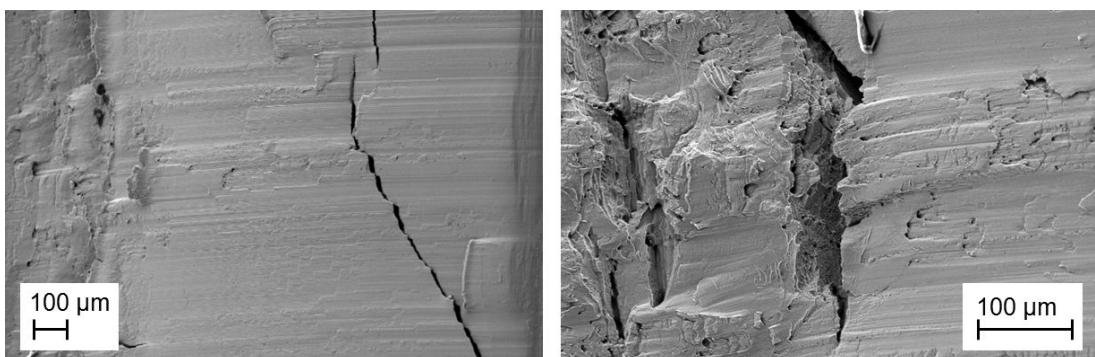


Abbildung 4.26: Bruchfläche einer in [1 1 1]-Richtung orientierten Probe, die vor den Versuchen bei 400 °C unter Druckspannungen ausgelagert wurde. Die Probe versagte im ersten Zyklus.

## 4 Ergebnisse

---

Abbildung 4.26 zeigt die Bruchfläche einer in [1 1 1]-Richtung orientierten Druckprobe, die vor den isothermen Versuchen unter Druckspannung ausgelagert wurde. Die Probe versagte bereits im ersten Zyklus durch einen Scherbruch. Im Rasterelektronenmikroskop waren Risse zu sehen, in denen außerdem Poren zu erkennen sind.

Zum Vergleich ist in Abbildung 4.27 die Bruchfläche einer Probe dargestellt, die während der thermozyklischen Versuche bei 400 MPa konstanter Spannung gebrochen ist. Die in [1 1 1]-Richtung orientierte Probe wurde zuvor bei 400 °C unter Zugspannungen ausgelagert, sodass nur eine Variante an Ausscheidungen vorhanden sein sollte. Die Bruchfläche weist ebenfalls Bereiche mit Poren auf. Zudem enthielt diese Probe Einschlüsse in Form von Titankarbiden, welche auch in weiteren Proben vorkamen. Abbildung 4.28 zeigt hierzu die TEM-Aufnahme einer unter Zugspannungen ausgelagerten Probe, die während der isothermen Ermüdungsversuche vorzeitig bei 38 Zyklen versagte.

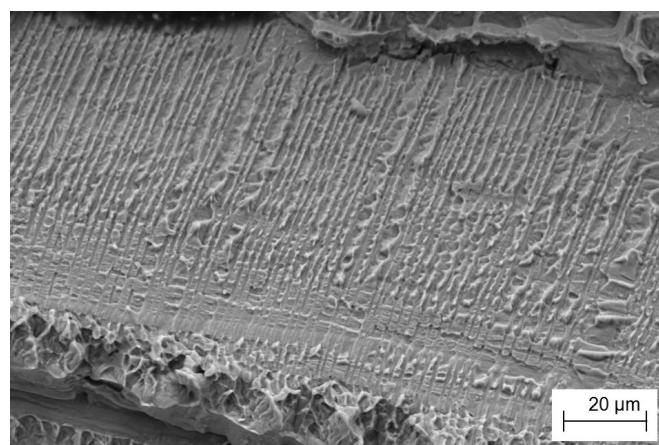


Abbildung 4.27: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer thermozyklisch ermüdeten Probe, die vor den Versuchen bei 400 °C unter Zugspannungen ausgelagert wurde. Die Probe ist bei 400 MPa konstanter Spannung gebrochen.

#### *4.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen*

---

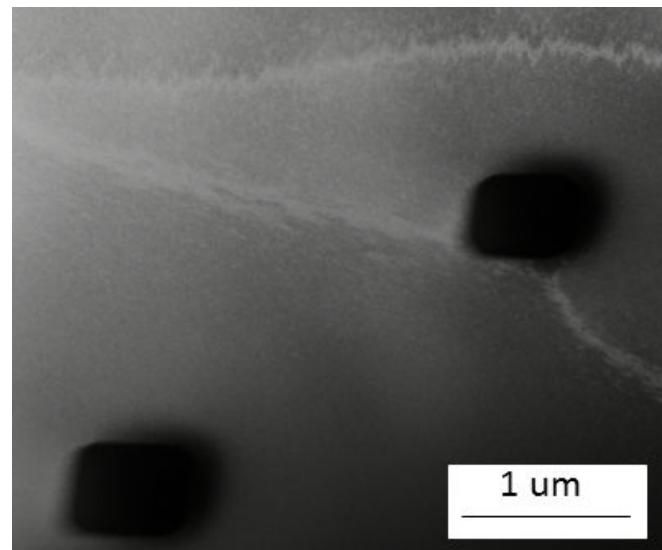


Abbildung 4.28: Titankarbide in einer Probe, die zuvor unter Zugspannungen ausgelagert wurde. Die Probe versagte während der isothermen Versuche nach 38 Zyklen.



# 5 Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis über die Mechanismen der zyklischen Stabilität ausgelagerter NiTi-Einkristalle zu erlangen. Dabei lag der Fokus auf unter Spannung ausgelagerten Proben, da vorausgegangene Untersuchungen darauf hingedeutet hatten, dass dieser Zustand verbesserte Ermüdungseigenschaften verspricht als spannungsloses Auslagern. In der folgenden Diskussion sollen die in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse auf diese These hin untersucht werden. Dabei soll insbesondere berücksichtigt werden, welchen Einfluss

- die Merkmale der Ausscheidungen
- die kristallografische Orientierung der Proben
- der Spannungszustand während der Ermüdung
- das lokale Spannungsfeld der Ausscheidungen

auf die zyklische Stabilität hat.

## 5.1 Einfluss der kristallografischen Orientierung auf die Ermüdungseigenschaften

Es wurde gezeigt, dass insbesondere das Auslagern unter Zugspannungen einen deutlich positiven Effekt auf die Pseudoelastizität hat. Während die Hysteresengröße der spannungslos ausgelagerten Zugproben ab- und die bleibende Restdehnung

## 5 Diskussion

---

zunimmt, weist der Hysteresenverlauf der unter Spannung ausgelagerten Probe nach 100 Zyklen lediglich minimale Änderungen auf (siehe Abbildung 4.2 und 4.3). Die Umwandlungsspannungen  $\sigma_{\text{trans}}$  sind ähnlich hoch wie die in [48] ermittelten Werte für in [122]-Richtung orientierte Zugproben bei Raumtemperatur und es gilt ebenfalls:  $\sigma_{\text{trans},150 \text{ MPa}} > \sigma_{\text{trans},0 \text{ MPa}}$ .

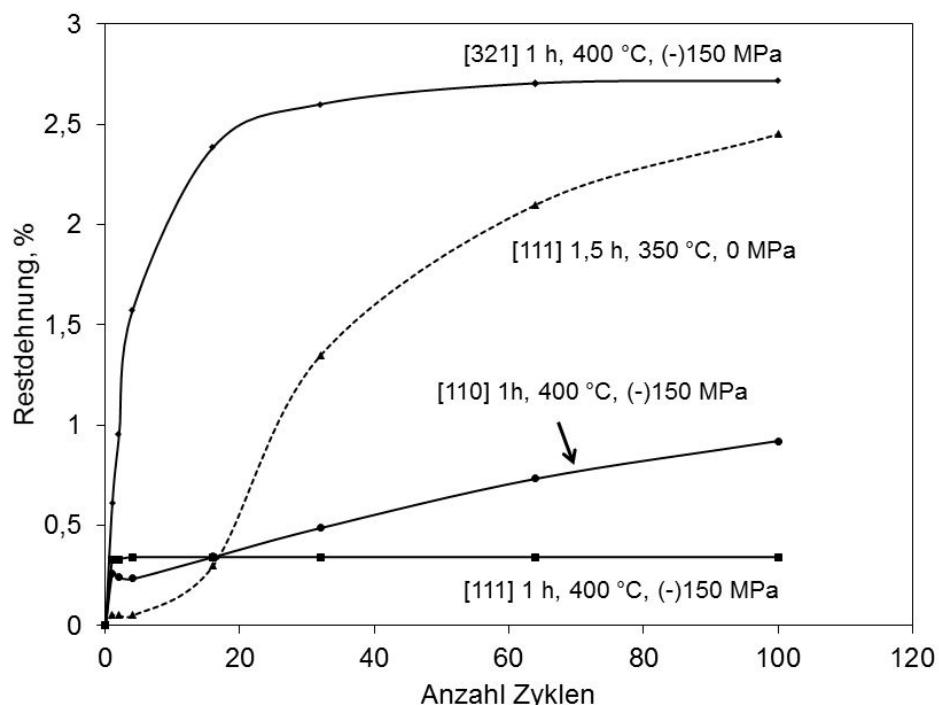


Abbildung 5.1: Entwicklung der Restdehnung in Abhängigkeit der Wärmebehandlung und der kristallografischen Orientierung während der zyklischen Beanspruchung. Der Verlauf der gestrichelten Linie wurde [9] entnommen, nach [49].

Die Versuche mit unter Spannung ausgelagerten Druckproben lassen erkennen, dass die zyklische Stabilität sich bei spannungsüberlagertem Auslagern jedoch nicht für alle kristallografischen Orientierungen gleichermaßen verbessert. Die Entwicklung der Restdehnung mit zunehmender Zyklenzahl ist für verschiedene kristallografische Orientierungen und Wärmebehandlungen in Abbildung 5.1 dargestellt. Zusätz-

## 5.1 Einfluss der kristallografischen Orientierung auf die Ermüdungseigenschaften

lich zu den in dieser Arbeit ermittelten Werten wurden Ergebnisse aus der Literatur hinzugefügt. Es wird deutlich, dass die Entwicklung der Restdehnung nach 100 Zyklen bei unter Spannung ausgelagerten Einkristallen, die in [111]- und [110]-Richtung orientiert sind, wesentlich geringer ausfällt als bei spannungslos ausgelagerten in [111]-Richtung orientierten Proben. Bemerkenswert ist außerdem, dass die in [321]-Richtung orientierte Probe ebenfalls nach wenigen Zyklen bereits einen hohen Wert der Restdehnung aufweist, obwohl auch diese zuvor in [111]-Richtung unter Spannung ausgelagert wurde.

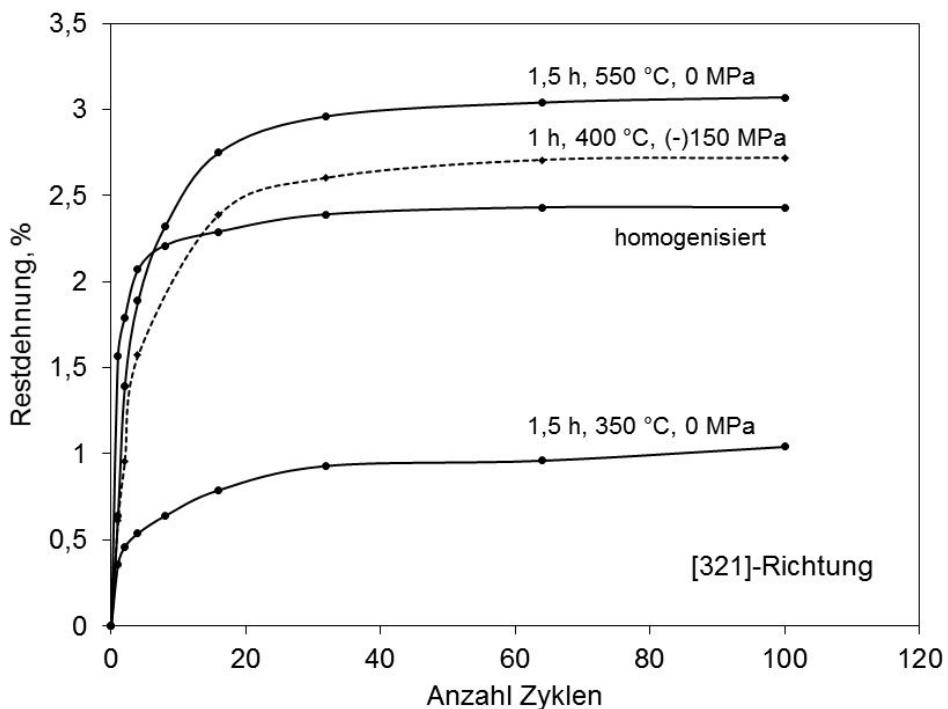


Abbildung 5.2: Entwicklung der Restdehnung in [321]-Richtung orientierter Proben während der zyklischen Beanspruchung in Abhängigkeit der Wärmebehandlung. Der Verlauf der Kurven mit durchgezogenen Linien wurde [9] entnommen.

In Vergleich mit den in Abbildung 2.11 dargestellten Ergebnissen liegen die Werte der bleibenden Restdehnung ähnlich hoch wie die der homogenisierten oder

## *5 Diskussion*

---

bei 550 °C spannungslos ausgelagerten Proben, dies ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Auslagern bei 350 °C verbessert die zyklische Stabilität der in [321]-Richtung orientierten Proben deutlich, da die feinen Ausscheidungen als Hindernisse für Versetzungsbewegungen dienen. Auslagern unter Spannung scheint diesen Effekt hingegen aufzuheben.

Da Auslagern unter Spannung in [110]- und [111]-Richtung orientierter Druckproben einen ersichtlich positiven Einfluss auf die Entwicklung der Restdehnung und der Hysteresengröße hatte, wurden schließlich auch teilweise unter Spannung ausgelagerte Proben dieser beiden Orientierungen untersucht.

Die Versuche zeigten, dass die Umwandlungsspannungen beider Orientierungen deutlich niedriger waren als bei den vollständig unter Druckspannungen ausgelagerten Proben. In Abbildung 5.3 ist die Entwicklung der Restdehnung dargestellt. Diese ist bei in [111]-Richtung orientierten Proben, die teilweise unter Spannung ausgelagert wurden, etwa vier Mal so hoch wie bei den vollständig unter Spannung ausgelagerten Proben. Teilweise unter Spannung ausgelagerte Proben, die in [111]-Richtung orientiert waren, zeigten demzufolge eine geringere zyklische Stabilität als vollständig unter Spannung ausgelagerte Proben. Demgegenüber ist die funktionelle Ermüdung der in [110]-Richtung orientierten Proben in etwa gleich ausgeprägt.

## **5.2 Einfluss der Mikrostruktur auf das Umwandlungsverhalten**

Es konnte gezeigt werden, dass die zyklische Stabilität durch Auslagern unter Spannung grundsätzlich verbessert werden kann. Jedoch kam es während der Versuche wiederholt zu frühzeitigem Versagen der Proben, meist unmittelbar im ersten Zyklus. Es wird vermutet, dass dies durch Schwankungen bei der Herstel-

## 5.2 Einfluss der Mikrostruktur auf das Umwandlungsverhalten

lung der Einkristalle oder bei der anschließenden Wärmebehandlung begründet ist.

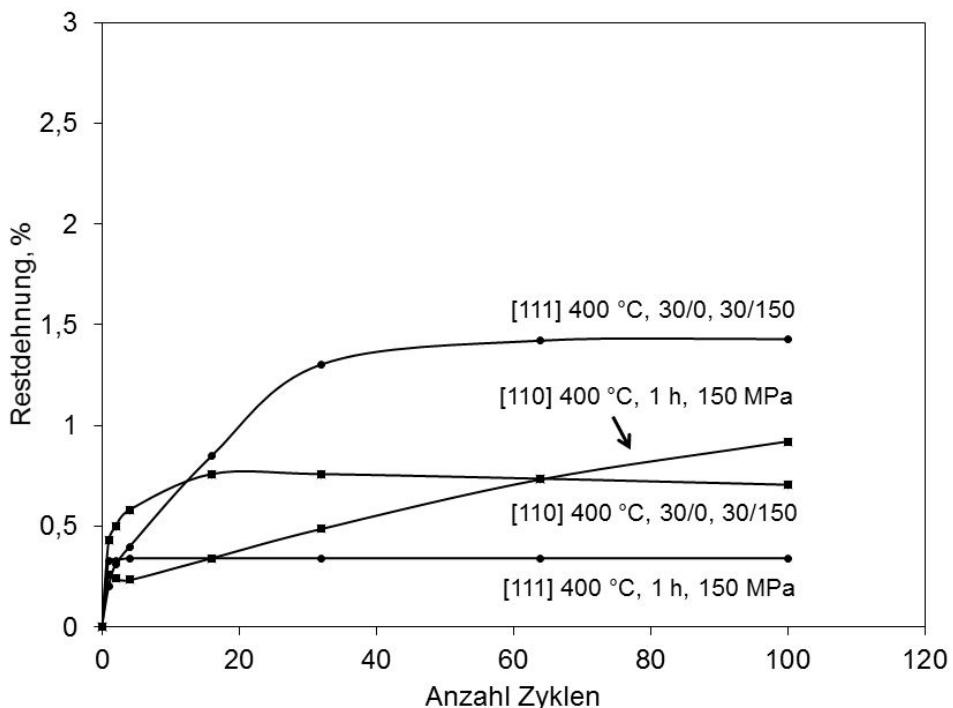


Abbildung 5.3: Entwicklung der Restdehnung in Abhängigkeit der Wärmebehandlung und der kristallografischen Orientierung während der zyklischen Beanspruchung.

Ein Nachteil der Herstellung von Einkristallen mittels des Bridgman-Verfahrens ist die mögliche Verunreinigung des Kristalls. Beispielsweise entstehen somit Titankarbide durch die Anreicherung des Materials mit Kohlenstoff. Diese in Abbildung 4.28 dargestellten Titankarbide bewirken eine Änderung des Nickelgehaltes in der Matrix, was wiederum einen erheblichen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen und damit auf das pseudoelastische Verhalten hat.

In Abbildung 4.11 wird zudem ersichtlich, dass das Degradationsverhalten zweier in der gleichen Richtung orientierter Druckproben deutliche Unterschiede zeigt. Dies

ist vermutlich auf unterschiedliche Nickelgehalte in der Matrix zurückzuführen und dass die zyklische Stabilität sehr empfindlich auf geringe Schwankungen der chemischen Zusammensetzung reagiert.

Darüber hinaus spielen Defekte, die während der Herstellung des Einkristalls eingebracht wurden, eine Rolle. Es wurde gezeigt, dass bei mehreren Proben Poren in den interdendritischen Bereichen vorhanden waren. Diese Porennester können sich zum einen versagenskritisch auswirken und außerdem interne Spannungsfelder erzeugen, die großen Einfluss auf die Martensitumwandlung haben [51].

## **5.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Ausscheidungen**

### **5.3.1 Größe der Ausscheidungen**

Es ist bekannt, dass die Größe der Ausscheidungen einen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten hat. Neben der Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von der Größe der Ausscheidungen, behindern feine kohärente Ausscheidungen Versetzungsbewegungen und tragen so zu stabilem pseudoelastischen Verhalten bei. Demgegenüber bewirken eine Überalterung der Probe und die damit entstehenden großen inkohärenten Ausscheidungen das vermehrte Auftreten von Versetzungsbewegungen und Stabilisierung von Martensit, so dass beispielsweise die Werte der Temperaturhysterese und der bleibenden Restdehnung denen von homogenisierten Einkristallen ähneln [9, 11].

Davon ausgehend, dass das bevorzugte Wachstum einer einzigen Ausscheidungsvariante darin resultiert, dass ebendiese Variante eine andere Größe und Kohärenz aufweist als dies bei vier Varianten der Fall wäre, könnten die Unterschiede der zy-

### *5.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Ausscheidungen*

---

klischen Stabilität von Proben, die spannungslos bzw. unter Spannung ausgelagert wurden, erklärt werden.

Michutta et al. [12] beobachteten, dass bei Erhöhung der Auslagerungstemperatur das Längenwachstum der Ausscheidungen stärker zunimmt als das Wachstum der Ausscheidungsdicke, eine überlagerte Spannung während des Auslagerns könnte demnach einen entsprechenden Einfluss auf das Dicken- und Längenwachstum haben. Nach Chumlyakov et al. [48] ist die Größe der Ausscheidungen allerdings unabhängig davon, ob dem Auslagerungsprozess eine Zugspannung überlagert wurde oder nicht.

Tabelle 5.1: Einfluss verschiedener Auslagerungsbehandlungen auf die Größe der Ausscheidungen

Anteil Ni, At. %	Auslagerungs- parameter			Größe der Aus- scheidungen $d$ , nm	
50,9	350 °C	1,5 h	0 MPa	10	[9]
51,0	400 °C	1,0 h	0 MPa	25 ± 5	[11]
50,9	400 °C	1,0 h	-150 MPa	25	(Abb. 4.21)
50,9	400 °C	1,0 h	0 MPa	20	(Abb. 4.16)
51,0	400 °C	1,5 h	+150 MPa	40	[48]
51,0	400 °C	1,5 h	0 MPa	40	[48]
51,5	550 °C	1,5 h	0 MPa	400 ± 20	[11]
51,0	550 °C	1,5 h	+150 MPa	435	[48]

In Tabelle 5.1 wurden die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die Größe der Ausscheidungen Werten aus verschiedenen Studien gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass die Größe der Ausscheidungen mit zunehmender Auslagerungstemperatur und -dauer zunimmt. Hinsichtlich der Größe sind dabei keine signifikanten Unterschiede zwischen unter Spannung auslagerten Zug- oder Druckproben und spannungslos ausgelagerten Proben zu erkennen. So wiesen die Ausscheidungen in einem in [3 2 1]-Richtung orientierten Einkristall nach einer einstündigen spannungsüberlagerten Auslagerung bei 400 °C eine Größe von ca. 25 nm auf (siehe

Abbildung 4.21), nach spannungslosem Auslagern betrug die Größe der vier dabei entstehenden Ausscheidungsvarianten durchschnittlich 20 nm (Abbildung 4.16) bzw.  $(25 \pm 5)$  nm [11].

### 5.3.2 Abstand der Ausscheidungen

Die thermomechanische Vorbehandlung kann neben der Größe der Ausscheidungen auch den Abstand der Ausscheidungen zueinander beeinflussen. In Kapitel 2.4 wurde bereits erwähnt, dass der Abstand der Ausscheidungen zueinander nach einer spannungsüberlagerten Auslagerung im Vergleich zu einer spannungslosen Auslagerung deutlich abnimmt [23, 48].

Der Abstand der Ausscheidungen untereinander konnte in dieser Arbeit aufgrund der geringen Auslagerungstemperatur und der damit entstehenden feinen Ausscheidungen nicht eindeutig ermittelt werden. Ein geringer Abstand von kleinen kohärenten Ausscheidungen würde laut Evirgen et al. [50] die martensitische Umwandlung behindern und dementsprechend die Martensitstarttemperatur senken. In der vorliegenden Arbeit wurde bei den Temperaturwechselversuchen mit konstanter Spannung allerdings eine gegenteilige Beobachtung gemacht (Abbildung 4.8). Zudem sind die Abstände der Ausscheidungen zueinander bei einer verhältnismäßig niedrigen Auslagerungstemperatur ohnehin deutlich kleiner als bei höheren Temperaturen. So beträgt der Abstand der Ausscheidungen nach einer 1,5 stündigen Auslagerung bei  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  etwa 40 nm, wurde bei  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausgelagert liegen die Ausscheidungen durchschnittlich 360 nm auseinander [48].

Aufgrund des in Abbildung 5.4 dargestellten Größenverhältnisses der Martensitnadeln zu den hier fein verteilten, kleinen Ausscheidungen soll außerdem verdeutlicht werden, dass das Auftreten des in Kapitel 2.4 beschriebenen Kanaleffekts, der bei größeren Ausscheidungen und größeren Abständen derselben zueinander auftritt [23], hier unwahrscheinlich ist. Vielmehr breiten sich die Martensitvarianten

### *5.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Ausscheidungen*

---

vermutlich so aus, dass die Ausscheidungen von den Martensitnadeln umschlossen werden [27, 50].

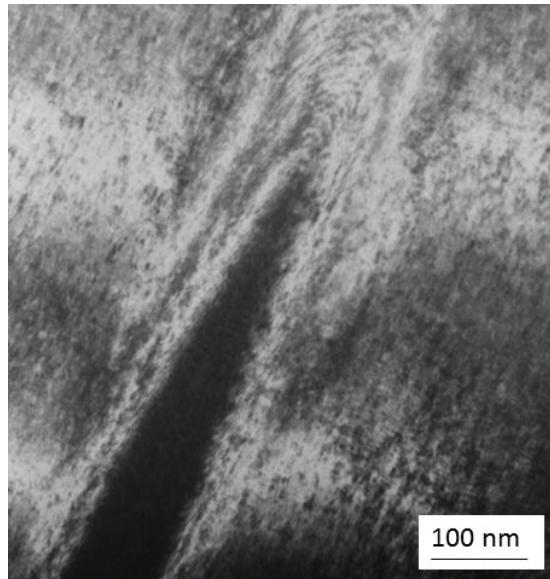


Abbildung 5.4: TEM-Aufnahme einer unter Zugspannungen ausgelagerten Probe (1 h, 400 °C, 150 MPa). Die Aufnahme erfolgte nach den isothermen Ermüdungsversuchen und zeigt kleine Ausscheidungen und eine Martensitnadel.

#### **5.3.3 Anzahl der Ausscheidungsvarianten**

Die in Kapitel 4.3 dargestellten Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen lassen aufgrund der geringen Größe der Ausscheidungen und der starken Kohärenzspannungsfelder keine sichere Aussage darüber zu, ob Auslagern unter Spannung in den untersuchten Proben zur Bildung lediglich einer einzigen Ausscheidungsvariante geführt hat. Es wird aber deutlich, dass in diesen Proben zum einen eine Voreugsorientierung der sichtbaren Ausscheidungen vorhanden ist und zum anderen das Wachstum mindestens einer Variante unterdrückt wurde.

## *5 Diskussion*

---

Guo et al. [22] untersuchten in ihrer Studie den Einfluss einer der Auslagerungsbehandlung überlagerten Spannung auf die Bildung und das Wachstum der Ausscheidungen. Die Simulation zeigte dabei, dass bei zunächst vier vorhandenen Ausscheidungsvarianten nach dem Aufbringen einer Druckspannung eine Variante bevorzugt wächst und das Wachstum der anderen Varianten nach nur etwa 12 Minuten vollständig unterdrückt wurde. Dabei wurden im Vergleich zu dieser Arbeit eine höhere Auslagerungstemperatur und eine wesentlich höhere Druckspannung angenommen, allerdings konnte auch bereits mit niedrigeren Druckspannungen [14, 46] oder niedrigeren Auslagerungstemperaturen [48] gezeigt werden, dass entweder die Bildung aller vier Ausscheidungsvarianten oder andererseits die Bildung einer einzigen Familie von Ausscheidungen möglich ist.

Dennoch kann aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit nicht ausgeschlossen werden, dass die ungünstig orientierten Ausscheidungsvarianten nicht vollständig unterdrückt werden. Bedingt durch die hier angewandten niedrigen Temperaturen, relativ kurze Auslagerungszeit und niedrige überlagerte Spannung während des Auslagerns ist es denkbar, dass zunächst alle Varianten wachsen, die günstig orientierte Vorzugorientierung aber dominiert. Dabei überwiegt diese Vorzugsorientierung möglicherweise entweder aufgrund der Anzahl oder der Größe der Ausscheidungen gegenüber den anderen Varianten. Unabhängig davon scheint der Einfluss des Spannungsfeldes dieser dominanten Ausscheidungsvariante groß genug zu sein, um die Martensitumwandlung und damit die zyklische Stabilität nachhaltig zu beeinflussen.

## **5.4 Spannungsfeld**

Es ist folglich zu erwarten, dass die Ausscheidungen zum einen als Hindernisse für Versetzungsbewegungen dienen und gleichzeitig aber das lokale Spannungsfeld der Ausscheidungen die martensitische Umwandlung günstig beeinflusst. Somit wird

ein erheblicher Beitrag zu der guten zyklischen Stabilität der unter Spannung ausgelagerten Proben geleistet. Dabei scheint es irrelevant, ob es sich bei der überlagerten Spannung um eine Zug- oder Druckspannung handelt.

Nach dem Auslagern bilden sich für gewöhnlich vier Varianten an Ausscheidungen, deren Spannungsfelder sich teilweise kompensieren. Die maximale Dehnung rund um die Ausscheidungen entsteht dabei mit einem gewissen Abstand zu den Ausscheidungen [27]. Nach dem Auslagern unter Spannung addieren sich die Spannungsfelder der einzigen entstandenen Ausscheidungsvariante somit, so dass insgesamt ein weiträumiges Spannungsfeld entsteht [10].

Die durch eine einzige Ausscheidungsvariante hervorgerufenen internen Spannungsfelder haben einen großen Einfluss auf das Wachstum der Martensitvarianten, dies gilt sowohl für die R- als auch die B19'-Phase. Chumlyakov et al. [10] erklären dies mit folgendem Ansatz: Die Martensitbildung beruht in diesem Zusammenhang auf zweierlei Typen, gerichtetem („oriented“) und ungerichtetem („nonoriented“) Martensit. Dabei wird ungerichteter Martensit erzeugt, wenn die Richtung der durch die Ausscheidungen erzeugten Spannungsfelder nicht mit der externen Belastungsrichtung übereinstimmt. Stimmen diese Richtungen hingegen überein, wird vornehmlich gerichteter Martensit gebildet. Das Gefüge besteht in diesem Fall aus Martensitvarianten, die entlang einer Richtung orientiert sind. In spannungslos ausgelagerten Proben mit vier Ausscheidungsvarianten wird demzufolge hauptsächlich ungerichteter Martensit gebildet, da nur die Spannungsfelder einer einzigen Variante mit der Belastungsrichtung übereinstimmen. Wurde unter Zugspannung ausgelagert, bildet sich hingegen ausschließlich gerichteter Martensit, da alle Spannungsfelder der dabei gebildeten Variante mit der Belastungsrichtung übereinstimmen.

Bei den isothermen Versuchen wurde aber die Abhängigkeit der funktionellen Ermüdung von der kristallografischen Orientierung deutlich. Während das Degradationsverhalten der in [1 1 1]-Richtung orientierten Proben durch spannungsüberlagertes

## *5 Diskussion*

---

Auslagern deutlich verbessert werden konnte, erwies sich die gleiche thermomechanische Vorbehandlung bei Proben mit anderen Orientierungen als weniger nutzbringend. Dies gilt insbesondere für die [3 2 1]-Richtung, hier war die zyklische Stabilität nach einer spannungslosen Auslagerung deutlich besser als nach einer Auslagerung unter Druckspannungen. Dabei ist denkbar, dass der Winkel zwischen der Habitusebene der Ausscheidungen und der Belastungsrichtung während der Ermüdung einen Einfluss auf das pseudoelastische Verhalten hat.

Es wurde in Kapitel 2.3.3 bereits dargelegt, dass abhängig von der kristallografischen Orientierung der Probe in Belastungsrichtung eine unterschiedliche Anzahl an Martensitvarianten aktiviert wird. Die Aktivierung mehrerer Varianten wirkt sich dabei ungünstig auf die Phasenumwandlung aus [36]. Nach einer spannungslosen Auslagerung werden bei Proben, die in [1 1 1]-Richtung orientiert sind, 6 Martensitvarianten während der Umwandlung aktiviert. Durch die dabei entstehende Verfestigung wird die Martensitumwandlung erheblich eingeschränkt. Bei Belastung in [3 2 1]-Richtung wird hingegen nur eine Martensitvariante aktiviert. Die Spannungsfelder rund um die Ausscheidungen haben jedoch einen erheblichen Einfluss auf die kritische Schubspannung. Bei den Temperaturwechselversuchen stellte sich zudem heraus, dass nach einer spannungsüberlagerten Auslagerung höhere Umwandlungsdehnungen erreicht werden als nach spannungslosem Auslagern. Durch die Aktivierung mehrerer Martensitvarianten und deren Wechselwirkung untereinander wird die Martensitumwandlung erschwert und die Breite der Temperaturhysterese ist vergleichsweise groß [50]. Entfällt diese Wechselwirkung hingegen, wird auch die notwendige Umwandlungsenergie geringer, was in einer geringeren Änderung der Hysteresengröße und einer geringeren bleibenden Restdehnung resultiert. Demnach ist davon auszugehen, dass eine veränderte Mikrostruktur mit einer einzigen bzw. einer dominanten Ausscheidungsvariante bewirkt, dass sich die kritische Schubspannung und damit die Martensitumwandlung ändert [7].

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des spannungsüberlagerten Auslagerns auf das pseudoelastische Verhalten einkristalliner NiTi-Formgedächtnislegierungen untersucht. Für die typischen Einsatzgebiete von NiTi-Formgedächtnislegierungen ist eine gute zyklische Stabilität zwingend notwendig, um zuverlässig eine Vielzahl von Formgedächtnis- oder pseudoelastischen Umwandlungen durchlaufen zu können. Hierbei müssen insbesondere der Einfluss der kristallografischen Orientierung und der während der Wärmebehandlung entstehenden  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen beachtet werden. Spannungsloses Auslagern resultiert in der Bildung von vier Ausscheidungsvarianten, wohingegen eine während des Auslagerns aufgebrachte Spannung bewirkt, dass lediglich eine Variante an  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen gebildet wird. Es wurde aufgrund vorangegangener Studien vermutet, dass dies das Degradationsverhalten erheblich verbessert. Ziel dieser Arbeit war es demnach, zu untersuchen ob und wie sich spannungsüberlagertes Auslagern positiv auf die funktionelle Stabilität nahäquiatomarer NiTi-Legierungen auswirkt.

Zur Einstellung verschiedener mikrostruktureller Zustände mit einer unterschiedlichen Anzahl an  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungsvarianten wurden in [1 1 1]-Richtung orientierte Zug- und Druckproben zunächst unter Spannung (150 MPa) oder spannungslos für 60 Minuten bei 400 °C ausgelagert. Zusätzlich wurden Druckproben zunächst 30 Minuten spannungslos und anschließend unter Spannung (150 MPa) ausgelagert. Darauf folgend wurden isotherme Ermüdungsversuche oder Temperaturwechselversuche durchgeführt. Es wurden dabei Proben mit verschiedenen kristallogra-

## *6 Zusammenfassung und Ausblick*

---

fischen Orientierungen verwendet, um den Einfluss derselbigen auf das Degradationsverhalten zu untersuchen. Dabei wurde die zyklische Stabilität anhand der bleibenden Restdehnung, der Hysteresengröße, der Umwandlungsspannung und der Verfestigung des Spannungs-Dehnungsverhaltens bewertet.

Insbesondere das Auslagern unter Zugspannungen zeigte eindeutig einen positiven Effekt auf das pseudoelastische Umwandlungsverhalten. Die verbleibende Restdehnung und die Änderung der Hysteresenform während der zyklischen Spannungs-Dehnungs-Versuche waren wesentlich geringer als nach spannungslosem Auslagern. Die Versuche mit unter Spannung ausgelagerten Druckproben ergaben allerdings, dass die zyklische Stabilität sich nicht für alle kristallografischen Orientierungen im gleichen Maße verbessert. So stellte sich heraus, dass Auslagern unter Spannung in [110]- und [111]-Richtung orientierter Druckproben einen wesentlich positiveren Einfluss auf die Entwicklung der Restdehnung und die Umwandlungsspannung hatte als bei in [321]-Richtung orientierten Proben. Nach teilweisem spannungsüberlagerten Auslagern hing das Degradationsverhalten ebenfalls deutlich von der Probenorientierung ab. Die bleibende Restdehnung war nach 100 Zyklen bei einer in [111]-Richtung orientierten Probe mit 1,4 % etwa doppelt so hoch wie bei einer in [110]-Richtung orientierter Druckprobe.

Es wurden Temperaturwechselversuche mit in [111]-Richtung orientierten Zugproben durchgeführt. Die Proben wurden zuvor spannungslos, unter Zugspannung oder unter Druckspannung ausgelagert. Es wurde deutlich, dass nach einer spannungsüberlagerten Auslagerung geringere Unterkühlungen zur Umwandlung erforderlich sind. Zudem deutete der annähernd identische Kurvenverlauf der Umwandlungsdehnungen darauf hin, dass der Spannungszustand während des Auslagerns keinen Einfluss auf das Umwandlungsverhalten während der Temperaturzyklen hat.

Da einige der Proben bereits im ersten Zyklus versagten, wurden die Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es wurden Titankarbide sowie Poren

---

sichtbar, die vermutlich bereits während der Herstellung der Einkristalle entstanden waren. Diese eingebrachten Defekte wirken sich zum einen direkt versagenskritisch aus. Darüber hinaus beeinflussen sie die Martensitumwandlung durch die Änderung des Nickelgehaltes in der Matrix als auch durch die erzeugten internen Spannungsfelder.

Die im Anschluss an die Ermüdungsversuche durchgeföhrten mikrostrukturellen Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie erwiesen sich aufgrund der geringen Größe der Ausscheidungen und der starken Kohärenzspannungsfelder als schwierig. Es konnte aber gezeigt werden, dass in Proben, die unter Spannung ausgelagert wurden, das Wachstum mindestens einer Variante unterdrückt wurde und eine Vorzugsorientierung der sichtbaren Ausscheidungen vorhanden ist. Der Einfluss der Größe und des Abstandes der Ausscheidungen auf das Umwandlungsverhalten wurde dargelegt. Das verbesserte Ermüdungsverhalten nach spannungsüberlagertem Auslagern wurde schließlich durch die Veränderung der Mikrostruktur und den Einfluss der Spannungsfelder rund um die Ausscheidungen auf den Schubspannungsfaktor und damit die Martensitumwandlung begründet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde demnach gezeigt, dass Auslagern unter Zug- oder Druckspannung einen erheblichen Einfluss auf die zyklische Stabilität hat. Allerdings waren die Ergebnisse aufgrund der sehr sensiblen Wärmebehandlung teilweise schwer reproduzierbar, geringe Schwankungen an einer beliebigen Stelle im Prozess erwiesen sich als äußerst kritisch für die zu erwartende Verbesserung des Degradationsverhaltens.

Eine Veränderung der Auslagerungsparameter bewirkt zwangsläufig auch eine entsprechende Veränderung der Mikrostruktur. So würde eine Auslagerung bei höheren Temperaturen oder eine längere Auslagerungsdauer in der Bildung wesentlich größerer Ausscheidung resultieren. Es ist bekannt, dass homogenisierte und überalterte Proben schlechtere Ermüdungseigenschaften haben als Proben mit kleinen

## *6 Zusammenfassung und Ausblick*

---

kohärenten Ausscheidungen. Hierbei stellt sich die Frage, ob unter Spannung ausgelagerte Proben mit großen Ausscheidungen ebenfalls verbesserte zyklische Stabilität zeigen würden, oder ob der Effekt durch die Spannungsfelder nur bei kleinen Ausscheidungen auftritt.

Darüber hinaus können NiTi-Formgedächtnislegierungen aufgrund ihrer niedrigen Martensitumwandlungstemperaturen nur unterhalb von 100 °C eingesetzt werden, was sie größtenteils ungeeignet für einen Einsatz in der Raumfahrt- oder Automobilindustrie macht. Der Bedarf an Formgedächtnislegierungen, die auch bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise als Aktoren in Triebwerken, eingesetzt werden können, führte somit bereits zur Entwicklung sogenannter Hochtemperatur-Formgedächtnislegierungen [50, 52].

Die Übertragung auf Anwendungen mit texturierten Vielkristallen ist zudem problematisch. Zum einen unterscheidet sich die Bildung der Ausscheidungen stark von der in Einkristallen, so führt Auslagern von Vielkristallen zu der Bildung heterogen verteilter Ausscheidungen vornehmlich in der Nähe der Korngrenzen. Das Aufbringen einer Spannung während des Auslagerns resultiert schließlich in der Bildung ausscheidungsfreier Säume, die sich negativ auf die zyklische Stabilität auswirken [47]. Außerdem unterdrücken die während des Herstellungsprozesses der Vielkristalle eingebrachten Versetzungsanordnungen den positiven Effekt des spannungsüberlagerten Auslagerungsprozesses. Es bleibt somit zu erörtern wie die hier gefundenen Erkenntnisse für einen technisch relevanten Prozess genutzt werden können.

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka und Y. Suzuki. „Characteristics of Deformation and Transformation Pseudoelasticity in Ti-Ni Alloys“. *Le Journal de Physique Colloques* 43.C4 (1982), S. 255–260.
- [2] K. Otsuka und X. Ren. „Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys“. *Materials Science and Engineering: A* 273–275 (1999), S. 89–105.
- [3] Y. Oshida. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. Elsevier, 2007, S. 157–214.
- [4] D. S. Levi, N. Kusnezov und G. P. Carman. „Smart materials applications for pediatric cardiovascular devices“. *Pediatric Research* 63.5 (2008), S. 552–558.
- [5] K. J. Vinoy, G. K. Ananthasuresh, R. Pratap und S. B. Krupanidhi. *Micro and Smart Devices and Systems*. Springer, 2014, S. 509.
- [6] K. Gall, J. Tyber, G. Wilkesanders, S. W. Robertson, R. O. Ritchie und H. J. Maier. „Effect of microstructure on the fatigue of hot-rolled and cold-drawn NiTi shape memory alloys“. *Materials Science and Engineering A* 486.1 (2008), S. 389–403.
- [7] K. Gall, H. Sehitoglu, Y. I. Chumlyakov und I. V. Kireeva. „Tension-compression asymmetry of the stress-strain response in aged single crystal and polycrystalline NiTi“. *Acta Materialia* 47.4 (1999), S. 1203–1217.

## Literaturverzeichnis

---

- [8] Y. I. Chumlyakov, I. Kireeva, E. Y. Panchenko, E. Timofeeva, Z. Pobedennaya, S. Chusov, I. Karaman, H. Maier, E. Cesari und V. Kirillov. „High-temperature superelasticity in CoNiGa, CoNiAl, NiFeGa, and TiNi monocrystals“. *Russian Physics Journal* 51.10 (2008), S. 1016–1036.
- [9] K. Gall und H. Maier. „Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys“. *Acta Materialia* 50.18 (2002), S. 4643–4657.
- [10] Y. I. Chumlyakov, I. V. Kireeva, I. Karaman, E. Y. Panchenko, E. G. Zakharova, A. V. Tverskov, A. V. Ovsyannikov, K. M. Nazarov und V. A. Kirillov. „Orientational dependence of shape memory effects and superelasticity in CoNiGa, NiMnGa, CoNiAl, FeNiCoTi, and TiNi single crystals“. *Russian Physics Journal* 47.9 (2004), S. 893–911.
- [11] E. Y. Panchenko, Y. I. Chumlyakov, I. V. Kireeva, a. V. Ovsyannikov, H. Sehitoglu, I. Karaman und H. J. Maier. „Effect of disperse  $Ti_3N_4$  particles on the martensitic transformations in titanium nickelide single crystals“. *The Physics of Metals and Metallography* 106.6 (2008), S. 577–589.
- [12] J. Michutta, M. C. Carroll, A. Yawny, C. Somsen, K. Neuking und G. Eggeler. „Martensitic phase transformation in Ni-rich NiTi single crystals with one family of  $Ni_4Ti_3$  precipitates“. *Materials Science and Engineering A* 378 (2004), S. 152–156.
- [13] T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu und K. Otsuka. „Crystal Structure, Composition and Morphology of a Precipitate in an Aged Ti-51 at%Ni Shape Memory Alloy“. *Transactions of JIM* 27.10 (1986), S. 731–740.
- [14] D. Li und L. Chen. „Selective variant growth of coherent  $Ti_{11}Ni_{14}$  precipitate in a TiNi alloy under applied stresses“. *Acta Materialia* 45.2 (1997), S. 471–479.
- [15] E. Hornbogen. *Legierungen mit Formgedächtnis*. Springer, 1991.
- [16] I. Tamura und C. Wayman. „Martensitic transformations and mechanical effects“. *ASM International, Martensite (USA)* (1992), S. 228–242.

- [17] C. M. Wayman und K. Otsuka. *Shape memory materials*. Cambridge university press, 1999.
- [18] M. Nishida, C. M. Wayman und T. Honma. „Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys“. *Metallurgical Transactions A* 17.9 (1986), S. 1505–1515.
- [19] H. Sehitoglu, I. Karaman, R. Anderson, X. Zhang, K. Gall, H. J. Maier und Y. Chumlyakov. „Compressive response of NiTi single crystals“. *Acta Materialia* 48.13 (2000), S. 3311–3326.
- [20] W. Tang, B. Sundman, R. Sandström und C. Qiu. „New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti-Ni system“. *Acta Materialia* 47.12 (1999), S. 3457–3468.
- [21] W. Tirry und D. Schryvers. „High resolution TEM study of  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  precipitates in austenitic  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ “. *Materials Science and Engineering A* 378.1-2 SPEC. ISS. (2004), S. 157–160.
- [22] W. Guo, I. Steinbach, C. Somsen und G. Eggeler. „On the effect of superimposed external stresses on the nucleation and growth of  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  particles: a parametric phase field study“. *Acta Materialia* 59.8 (2011), S. 3287–3296.
- [23] J. Michutta, C. Somsen, A. Yawny, A. Dlouhy und G. Eggeler. „Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  precipitates“. *Acta Materialia* 54.13 (2006), S. 3525–3542.
- [24] J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy und G. Eggeler. „ $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations“. *Acta Materialia* 50.17 (2002), S. 4255–4274.
- [25] K. Gall, H. Sehitoglu, Y. I. Chumlyakov, I. V. Kireeva und H. J. Maier. „The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NiTi: Part II - Discussion of Experimental Results“. *Journal of Engineering Materials and Technology* 121.1 (1999), S. 28.

## Literaturverzeichnis

---

- [26] B. Kockar. „Shape memory behavior of ultrafine grained NiTi and TiNiPd shape memory alloys“. Diss. Texas A&M University, 2007.
- [27] W. Tirry und D. Schryvers. „Quantitative determination of strain fields around  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  precipitates in NiTi“. *Acta Materialia* 53.4 (2005), S. 1041–1049.
- [28] F. Jiang, L. Li, Y. Zheng, H. Yang und Y. Liu. „Cyclic ageing of Ti-50.8 at.%Ni alloy“. *Intermetallics* 16.3 (2008), S. 394–398.
- [29] J. Khalil-Allafi, X. Ren und G. Eggeler. „The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys“. *Acta Materialia* 50.4 (2002), S. 793–803.
- [30] A. Kröger, S. Dziaszyk, J. Frenzel, C. Somsen, A. Dlouhy und G. Eggeler. „Direct transmission electron microscopy observations of martensitic transformations in Ni-rich NiTi single crystals during in situ cooling and straining“. *Materials Science and Engineering A* 481-482.1-2 C (2008), S. 452–456.
- [31] T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi und K. Otsuka. „Structural Study of R-Phase in Ti-50.23 at.%Ni and Ti-47.75 at.%Ni-1.50 at.%Fe Alloys“. *Materials Transactions, JIM* 38.1 (1997), S. 11–17.
- [32] M. Kaack. „Elastische Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnis-Legierungen“. Diss. Ruhr-Universität Bochum, 2002.
- [33] G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny, A. Heckmann und M. Wagner. „Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys“. *Materials Science and Engineering A* 378.1 (2004), S. 24–33.
- [34] H. Sehitoglu, R. Anderson, I. Karaman, K. Gall und Y. Chumlyakov. „Cyclic deformation behavior of single crystal NiTi“. *Materials Science and Engineering A* 314.1-2 (2001), S. 67–74.
- [35] Y. I. Chumlyakov, S. Efimenko, I. Kireeva, E. Y. Panchenko, H. Sehitoglu, K. Gall und H. Yahia. „Effects of shape memory and superelasticity in aged TiNi single crystals“. In: *Doklady Physics*. Bd. 46. Springer, 2001, S. 849–852.

- [36] H. Sehitoglu, R. Hamilton, D. Canadinc, X. Y. Zhang, K. Gall, I. Karaman, Y. Chumlyakov und H. J. Maier. „Detwinning in NiTi alloys“. *Metallurgical and Materials Transactions A* 34.1 (2003), S. 5–13.
- [37] C. Efstathiou und H. Sehitoglu. „Local transformation strain measurements in precipitated NiTi single crystals“. *Scripta Materialia* 59.12 (Dez. 2008), S. 1263–1266.
- [38] R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, Y. Chumlyakov und H. J. Maier. „Stress dependence of the hysteresis in single crystal NiTi alloys“. *Acta Materialia* 52.11 (2004), S. 3383–3402.
- [39] K. Gall, H. Sehitoglu, Y. I. Chumlyakov, I. V. Kireeva und H. J. Maier. „The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NiTi: Part I - Aged microstructure and Micro-Mechanical Modeling“. *Journal of Engineering Materials and Technology* 121.1 (1999), S. 19–27.
- [40] K. Gall, K. Juntunen, H. J. Maier, H. Sehitoglu und Y. I. Chumlyakov. „Instrumented micro-indentation of NiTi shape-memory alloys“. *Acta Materialia* 49.16 (2001), S. 3205–3217.
- [41] K. Gall, H. Sehitoglu, R. Anderson, I. Karaman, Y. I. Chumlyakov und I. V. Kireeva. „On the mechanical behavior of single crystal NiTi shape memory alloys and related polycrystalline phenomenon“. *Materials Science and Engineering A* 317.1 (2001), S. 85–92.
- [42] K. Bhattacharya. „Crystallographic Attributes of a Shape-Memory Alloy“. *Journal of Engineering Materials and Technology* 121.1 (1999), S. 93–97.
- [43] J. Hurley, a. M. Ortega, J. Lechniak, K. Gall und H. J. Maier. „Structural evolution during the cycling of NiTi shape memory alloys“. *Zeitschrift für Metallkunde* 94.5 (2003), S. 547–552.
- [44] T. Ezaz, J. Wang, H. Sehitoglu und H. J. Maier. „Plastic deformation of NiTi shape memory alloys“. *Acta Materialia* 61.1 (2013), S. 67–78.

## Literaturverzeichnis

---

- [45] M. Nishida, H. Ohgi, I. Itai, A. Chiba und K. Yamauchi. „Electron microscopy studies of twin morphologies in B19' martensite in the Ti-Ni shape memory alloy“. *Acta Metallurgica Et Materialia* 43.3 (1995), S. 1219–1227.
- [46] J. Michutta. „Metallkundliche Untersuchungen zum Einfluss von Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-Teilchen auf die martensitische Umwandlung in Ni-reichen NiTi-Einkristallen“. Diss. Ruhr-Universität Bochum, 2005.
- [47] O. Bojda, G. Eggeler und A. Dlouhy. „Precipitation of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-variants in a polycrystalline Ni-rich NiTi shape memory alloy“. *Scripta Materialia* 53.1 (2005), S. 99–104.
- [48] Y. I. Chumlyakov, E. Y. Panchenko, I. Kireeva, S. Efimenko, V. Aksenenko und H. Sehitoglu. „Dependence of shape memory effect and superelasticity on the number of variants of dispersed particles in titanium-nickel single crystals“. In: *Doklady Physics*. Bd. 47. Springer, 2002, S. 510–514.
- [49] S. Weighardt, H. J. Maier und Y. I. Chumlyakov. „Dependence of functional degradation on crystallographic orientation in NiTi shape memory alloys aged under stress“. *Journal of Alloys and Compounds* 577.1 (Nov. 2013), S219–S221.
- [50] A. Evirgen, I. Karaman, R. Santamarta, J. Pons und R. D. Noebe. „Microstructural characterization and shape memory characteristics of the Ni<sub>50.3</sub>Ti<sub>34.7</sub>Hf<sub>15</sub> shape memory alloy“. *Acta Materialia* 83 (2015), S. 48–60.
- [51] W. Tirry und D. Schryvers. „In situ transmission electron microscopy of stress-induced martensite with focus on martensite twinning“. *Materials Science and Engineering A* 481-482.1-2 C (2008), S. 420–425.
- [52] H. E. Karaca, S. M. Sagharian, G. Ded, H. Tobe, B. Basaran, H. J. Maier, R. D. Noebe und Y. I. Chumlyakov. „Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy“. *Acta Materialia* 61.19 (2013), S. 7422–7431.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der freien Gibbschen Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur, nach [16]. . . . .	6
2.2	Pseudoelastisches Verhalten, nach [15]. . . . .	8
2.3	Funktionsprinzip des Formgedächtniseffekts: a) Ausgangszustand, b) selbstakkommodierte martensitische Struktur, c) und d) Verformung und Wachstum günstig orientierter Varianten e) Erwärmung über $A_f$ [17]. . . . .	9
2.4	NiTi-Phasendiagramm nach Otsuka [2]. . . . .	10
2.5	Kristallografische Beziehung der austenitischen B2-Phase und der martensitischen B19- und B19'-Phasen [2]. . . . .	11
2.6	ZTU-Diagramm zur Entstehung der verschiedenen Ausscheidungen in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer und -temperatur, nach [18]. . . . .	13
2.7	Schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung zwischen den vier $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Varianten und den $\{1\bar{1}\bar{1}\}_{\text{B}2}$ -Ebenen [22]. . . . .	14
2.8	Schematische Darstellung der Verzerrung zwischen Matrix und Ausscheidung [13]. . . . .	14
2.9	Schematische Darstellung wie $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen das Umwandlungsverhalten beeinflussen [29]. . . . .	18
2.10	Verfestigung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens eines ausgelagerten NiTi-Einkristalls mit zunehmender Zyklenzahl [34]. . . . .	20

## *Abbildungsverzeichnis*

---

2.11 Zyklisches Spannungs-Dehnungs-Verhalten einer a) homogenisierten und b) ausgelagerten Druckprobe, die in [3 2 1]-Richtung orientiert ist. Die Ausscheidungen waren nach dem Auslagern ca. 10 nm groß, nach [9]. . . . .	21
2.12 Einfluss der internen Spannungsfelder und externen Spannungen auf die Martensitumwandlung (schematische Darstellung), nach [7].	22
2.13 Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer a) homogenisierten und b) bei 623 K spannungslos ausgelagerten Probe mit [1 1 1]-Orientierung, nach [9]. . . . .	24
2.14 Spannungs-Dehnungskurven ausgelagerter (1,5 h bei 673 K) NiTi-Einkristalle. Die Orientierung der Zug- und Druckproben entsprach der [1 1 1]-Richtung, [7]. . . . .	25
2.15 Einfluss der kristallografischen Orientierung spannungsfrei ausgelagerter Druckproben auf den Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Hysteresekurve im ersten Zyklus [9]. . . . .	27
2.16 Restdehnungen nach 100 Zyklen für verschiedene kristallografische Orientierungen. Die Proben wurden zuvor homogenisiert und ausgelagert (1,5 h bei 623 K) [9]. . . . .	28
2.17 Theoretische Umwandlungsdehnungen unter a) Zugbelastung und b) Druckbelastung in Abhängigkeit der kristallografischen Orientierung, nach [36]. . . . .	29
2.18 Schematische Darstellung der idealisierten Orientierung der $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen nach a) spannungslosem Auslagern, b) Auslagern unter Druckspannungen und c) Auslagern unter Zugspannungen, nach [10]. . . . .	31
2.19 Schematische Darstellung des Einflusses einer externen Spannung $\sigma^\alpha$ auf die durch $(r, \beta)$ repräsentierte Verzerrungsenergie einer $\text{Ni}_{14}\text{Ti}_{11}$ -Ausscheidung [14]. . . . .	32
3.1 Geometrie der zum Auslagern verwendeten Proben a) Zugprobe, b) Druckprobe für die Wärmebehandlung. . . . .	35

---

## Abbildungsverzeichnis

3.2 Schematische Darstellung der Anordnung der $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen in kleinen Druckproben mit verschiedenen kristallografischen Orientierungen in Belastungsrichtung: a) Proben, die nach der Entnahme in $\langle 321 \rangle$ -Richtung orientiert sind, wurden im Winkel von $51^\circ$ entnommen; b) Proben mit $\langle 110 \rangle$ -Orientierung wurden senkrecht, c) Proben mit $\langle 111 \rangle$ -Orientierung parallel zur Belastungsrichtung während des Auslagerns entnommen. . . . .	37
3.3 Schematischer Versuchsaufbau zum Auslagern einer Probe unter a) Zugspannung und b) Druckspannung. . . . .	38
3.4 Versuchsablauf für Auslagern unter Spannung. . . . .	39
3.5 Versuchsablauf für teilweise spannungsüberlagertes Auslagern. .	40
3.6 Schematische Darstellung der kristallografischen Orientierungen ausgewählter Proben. . . . .	42
4.1 Erster Zyklus in $[111]$ -Richtung orientierter Zugproben. Die Proben wurde 1 Stunde bei $400^\circ\text{C}$ a) unter Zugspannung oder b) spannungslos ausgelagert. . . . .	46
4.2 Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer in $[111]$ -Richtung orientierten Probe, die zuvor unter Zugspannung ausgelagert wurde, nach [49] . . . . .	47
4.3 Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer in $[111]$ -Richtung orientierten Probe, die spannungslos ausgelagert wurde, nach [49].	47
4.4 Dehnungs-Temperatur-Verlauf bei verschiedenen, innerhalb eines Zyklus jeweils konstanten Spannungen. Die Probe wurde zuvor spannungslos ausgelagert. . . . .	48
4.5 Dehnungs-Temperatur-Verlauf bei unterschiedlichen, jeweils konstanten Spannungen einer unter Zugspannungen ausgelagerten Probe.	49
4.6 Dehnungs-Temperatur-Verlauf bei unterschiedlichen, jeweils konstanten Spannungen einer unter Druckspannungen ausgelagerten Probe . . . . .	50

## *Abbildungsverzeichnis*

---

4.7 Vergleich der Umwandlungsdehnungen bei konstanten Spannungen während eines Temperaturzyklus für Proben, die zuvor a) spannungslos ausgelagert, b) unter Zugspannungen ausgelagert und c) unter Druckspannungen ausgelagert wurden. . . . .	51
4.8 Martensitstarttemperaturen für Zugproben, die a) spannungslos ausgelagert, b) unter Zugspannungen ausgelagert und c) unter Druckspannungen ausgelagert wurden. . . . .	52
4.9 Vergleich der Breite der Temperaturhysteresen für Zugproben, die a) spannungslos ausgelagert, b) unter Zugspannungen ausgelagert und c) unter Druckspannungen ausgelagert wurden. . . . .	54
4.10 Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer in [111]-Richtung orientierten Probe, die zuvor bei 400 °C unter Druckspannungen ausgelagert wurde. . . . .	55
4.11 Erster und 100. Zyklus des Spannungs-Dehnungs-Verlaufs zweier unter Druckspannungen ausgelagerten Proben. Beide Proben waren in [111]-Richtung orientiert. . . . .	56
4.12 Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer bei 400 °C unter Druckspannungen ausgelagerten Probe. Die Belastung während der Ermüdungsversuche erfolgte in [110]-Richtung. . . . .	58
4.13 Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer bei 400 °C unter Druckspannungen ausgelagerten Probe. Die Belastung während der Ermüdungsversuche erfolgte in [321]-Richtung. . . . .	58
4.14 Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer bei 400 °C teilweise unter Druckspannungen ausgelagerten Probe. Die Belastung während der Ermüdungsversuche erfolgte in [110]-Richtung. . . . .	59
4.15 Zyklischer Spannungs-Dehnungs-Verlauf einer bei 400 °C teilweise unter Druckspannungen ausgelagerten Probe. Die Belastung während der Ermüdungsversuche erfolgte in [111]-Richtung. . . . .	60

## *Abbildungsverzeichnis*

---

4.16 TEM-Hellfeldbild einer spannungslos ausgelagerten Probe (400 °C, 1 h), [1 1 2]-Zonenachse. Die drei sichtbaren Ausscheidungsvarianten wurden beispielhaft markiert. . . . .	62
4.17 Beugungsbild, [1 1 1]-Zonenachse. Die Probe wurde zuvor spannungslos ausgelagert, bei den anschließenden isothermen Ermüdungsversuchen entsprach die Belastungsrichtung der [1 1 1]-Richtung. . . . .	62
4.18 TEM-Dunkelfeldbild einer Probe, die zuvor unter Zugspannungen ausgelagert wurde. Einige Ausscheidungen wurden beispielhaft gekennzeichnet, die Markierungen zeigen die dominante Ausscheidungsvariante. Die Belastungsrichtung während der Auslagerung und des anschließenden Ermüdungsversuchs entsprach der [1 1 1]-Richtung. . . . .	63
4.19 TEM-Hellfeldbild einer Probe, die zuvor unter Druckspannung ausgelagert wurde. Einige Ausscheidungen der Vorzugsorientierung wurden beispielhaft markiert. Die Belastungsrichtung während der Auslagerung und des anschließenden Ermüdungsversuchs entsprach der [1 1 1]-Richtung. . . . .	64
4.20 TEM-Beugungsbild, [1 1 1]-Zonenachse. Die Probe wurde zuvor unter Druckspannung ausgelagert, bei den anschließenden isothermen Ermüdungsversuchen entsprach die Belastungsrichtung der [1 1 1]-Richtung. . . . .	64
4.21 TEM-Hellfeldbild einer Probe, die zuvor unter Druckspannung in [1 1 1]-Richtung ausgelagert wurde. Einige Ausscheidungen wurden beispielhaft gekennzeichnet, die Markierungen zeigen die dominante Ausscheidungsvariante. Die Belastungsrichtung während der isothermen Ermüdungsversuche entsprach der [3 2 1]-Richtung. . . . .	65
4.22 TEM-Beugungsbilder einer in [3 2 1]-Richtung belasteten Probe, die zuvor unter Druckspannung in [1 1 1]-Richtung bei 400 °C ausgelagert wurde. a) [3 5 1]-Zonenachse, Ausscheidungsreflexe teilweise markiert b) [1 1 1]-Zonenachse. . . . .	66

## *Abbildungsverzeichnis*

---

4.23 TEM-Aufnahmen einer zuvor teilweise unter Spannung ausgelagerten Probe (400 °C, 30 min 0 MPa, 30 min –150 MPa). a) Hellfeldbild: Die dominante Ausscheidungsvariante wurde beispielhaft markiert, b) Beugungsbild, [1 1 1]-Zonenachse. . . . .	67
4.24 TEM-Aufnahmen einer zuvor teilweise unter Spannung ausgelagerten Probe (400 °C, 30 min 0 MPa, 30 min –150 MPa). a) Beugungsbild, [0 1 2]-Zonenachse und b) Dunkelfeld-Aufnahme: Es sind zwei Varianten sichtbar, diese wurden beispielhaft markiert. . . . .	68
4.25 Bruchfläche einer Zugprobe, die vor den Versuchen bei 400 °C spannungslos ausgelagert wurde. Die Probe versagte bereits nach erstmaliger Verformung. . . . .	69
4.26 Bruchfläche einer in [1 1 1]-Richtung orientierten Probe, die vor den Versuchen bei 400 °C unter Druckspannungen ausgelagert wurde. Die Probe versagte im ersten Zyklus. . . . .	69
4.27 REM-Aufnahme der Bruchfläche einer thermozykisch ermüdeten Probe, die vor den Versuchen bei 400 °C unter Zugspannungen ausgelagert wurde. Die Probe ist bei 400 MPa konstanter Spannung gebrochen. . . . .	70
4.28 Titankarbide in einer Probe, die zuvor unter Zugspannungen ausgelagert wurde. Die Probe versagte während der isothermen Versuche nach 38 Zyklen. . . . .	71
5.1 Entwicklung der Restdehnung in Abhängigkeit der Wärmebehandlung und der kristallografischen Orientierung während der zyklischen Beanspruchung. Der Verlauf der gestrichelten Linie wurde [9] entnommen, nach [49]. . . . .	74
5.2 Entwicklung der Restdehnung in [3 2 1]-Richtung orientierter Proben während der zyklischen Beanspruchung in Abhängigkeit der Wärmebehandlung. Der Verlauf der Kurven mit durchgezogenen Linien wurde [9] entnommen. . . . .	75

*Abbildungsverzeichnis*

---

5.3 Entwicklung der Restdehnung in Abhängigkeit der Wärmebehandlung und der kristallografischen Orientierung während der zyklischen Beanspruchung. . . . .	77
5.4 TEM-Aufnahme einer unter Zugspannungen ausgelagerten Probe (1 h, 400 °C, 150 MPa). Die Aufnahme erfolgte nach den isothermen Ermüdungsversuchen und zeigt kleine Ausscheidungen und eine Martensitnadel. . . . .	81



# Tabellenverzeichnis

2.1	Mikrostrukturelle Kenngrößen ausgelagerter NiTi-Einkristalle . . . . .	16
2.2	Schubspannungsfaktor RSSF und Anzahl der Martensitvarianten für Zug- und Druckproben verschiedener kristallografischer Orientierungen für eine Verzwilligung des Typ II-2 . . . . .	29
2.3	Mikrostrukturelle Kenngrößen unter Spannung ausgelagerter NiTi-Einkristalle mit 51,3 At. % Nickel. Die Druckspannung während des Auslagerns betrug für alle Proben 50 MPa, die Belastungsrichtung entsprach der $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ -Richtung, nach [23] . . . . .	33
5.1	Einfluss verschiedener Auslagerungsbehandlungen auf die Größe der Ausscheidungen . . . . .	79



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Werkstoffkunde der Universität Paderborn und der anschließenden Elternzeit. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zu dem erfolgreichen Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich

- Herrn Prof. Dr.-Ing. H. J. Maier herzlich für die Betreuung der Arbeit, sein Verständnis und seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.
- Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Eggeler für die Übernahme des Korreferates.
- Professor Y. I. Chumlyakov für die Bereitstellung des Probenmaterials und die anregenden Gespräche sowie Dr. Elena Panchenko für ihre freundliche Unterstützung.
- den Kolleginnen und Kollegen des LWK, die mich bei der Erstellung der Arbeit unterstützt haben, insbesondere Kristina Duschik und Anja Puda.
- meinen Freundinnen Pira Kanagarajah und Lena Tigges für die vielen Mensaessen und offenen Gespräche, durch die die Promotionszeit so viel schöner wurde. Meine Freundin Dr. Franziska Eisenhuth ist in vielerlei Hinsicht ein tolles Vorbild und ich bin glücklich, dass sie jederzeit „ohne jegliche Kompetenz, aber im Brustton der Überzeugung“ an die Fertigstellung dieser Arbeit geglaubt hat.
- meinen Eltern Jutta und Gerd und ihren Ehepartnern Edgar und Cerstin sowie meinen Brüdern Philipp und Alexander von Herzen für ihre Unterstützung

während des Studiums und der Promotion: Für ihr Verständnis, finanzielle Unterstützung, Fahrdienste, Verpflegung und Babysitting.

- unseren Kindern Klara und Anton für ihre Geduld, ihre Lebensfreude und dass sie alles in die richtige Perspektive rücken.
- Martin, ohne dich wäre diese Arbeit niemals fertig geworden! Danke für deine Geduld, deine Motivation, deine Kritik und deine Liebe. Danke, dass du so gut für uns sorgst und mir immer wieder Freiräume zum Schreiben geschaffen hast. Danke für all die Kleinigkeiten.