

TEM in-situ Untersuchungen an Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Timo Wuttke

aus Bad Pyrmont

Göttingen, 2018

Betreuungsausschuss

Prof. Cynthia A. Volkert
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Michael Seibt
IV. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referentin:
Prof. Cynthia A. Volkert
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent:
Prof. Dr. Michael Seibt
IV. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:
Prof. Dr. Stefan Mathias
I. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

PD Dr. Martin Wenderoth
IV. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Christian Jooss
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Hans-Christian Hofsäss
II. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2018

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 7 |
| 1.1 | Bereitstellung der TEM-Videos | 10 |
| 2 | Physikalischer Hintergrund | 11 |
| 2.1 | Überblick über Formgedächtnismaterialien | 11 |
| 2.1.1 | Formgedächtniseffekt | 13 |
| 2.1.2 | Superelastizität | 13 |
| 2.1.3 | Einsatz als Aktor | 15 |
| 2.1.4 | Zweiweg-Formgedächtniseffekt | 15 |
| 2.2 | Kristallographie martensitischer Phasenumwandlungen | 16 |
| 2.2.1 | WLR-Theorie | 16 |
| 2.2.2 | Morphologie der Phasengrenzfläche | 21 |
| 2.2.3 | Klassifizierung von Zwillingen | 23 |
| 2.3 | Kinetik martensitischer Phasenumwandlungen | 24 |
| 2.3.1 | Grundlegende Beschreibung des Modells | 24 |
| 2.3.2 | Konstruktion eines Beispiels und physikalische Interpretation | 27 |
| 2.4 | Phasendiagramm des binären Ti-Ni Systems | 28 |
| 2.4.1 | B2-Phase (Austenit) | 30 |
| 2.4.2 | B19'-Phase (Martensit) | 31 |
| 2.4.3 | B19-Phase (Martensit) | 31 |
| 2.4.4 | R-Phase (Martensit) | 31 |
| 2.4.5 | Wichtige Ausscheidungen | 33 |
| 2.5 | Einfluss von Zusammensetzung und Wärmebehandlung | 33 |
| 2.5.1 | Umwandlungstemperaturen in TiNi | 34 |
| 2.5.2 | Auftreten der R-Phase | 35 |
| 2.5.3 | Kupfer als ternäres Legierungselement | 36 |
| 2.6 | Umwandlungsermüdung | 38 |
| 2.6.1 | Kristallographische Kompatibilität und Hysterese | 38 |
| 2.6.2 | Auswirkungen auf Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten | 40 |
| 2.7 | Einfluss des TEM-Elektronenstrahls | 41 |
| 2.8 | Einfluss der Probendicke | 42 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | Methoden und Materialien | 45 |
| 3.1 | Untersuchte Formgedächtnislegierungen | 45 |
| 3.1.1 | Herstellung von eigenen Formgedächtnislegierungen | 46 |
| 3.1.2 | Kommerzielle Formgedächtnislegierungen von Flexmet | 46 |
| 3.1.3 | Temperaturbehandlung | 46 |
| 3.2 | Rasterelektronenmikroskopie (SEM) | 47 |
| 3.3 | Focused Ion Beam (FIB) | 47 |
| 3.4 | Precision Ion Polishing System (PIPS) | 48 |
| 3.5 | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) | 48 |
| 3.5.1 | Präparation der TEM-Proben | 50 |
| 3.5.2 | In-situ Probenhalter | 50 |
| 3.5.3 | Abbilden dynamischer Prozesse mit einer TEM-Kamera | 56 |
| 4 | Experimentelle Ergebnisse | 57 |
| 4.1 | Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten | 57 |
| 4.1.1 | Unbehandelte kommerzielle Proben | 57 |
| 4.1.2 | Unbehandelte eigene Proben | 61 |
| 4.1.3 | Wärmebehandelte kommerzielle Proben | 64 |
| 4.1.4 | Wärmebehandelte eigene Proben | 66 |
| 4.1.5 | DSC-Messungen | 68 |
| 4.1.6 | Zusammenfassung der Probencharakterisierung | 70 |
| 4.2 | Strahleffekte | 71 |
| 4.2.1 | Reversible strahlinduzierte Rückumwandlung | 71 |
| 4.2.2 | Irreversible strahlinduzierte Rückumwandlung | 73 |
| 4.2.3 | Strahlinduzierte Amorphisierung | 73 |
| 4.3 | Dickeneffekt | 75 |
| 4.3.1 | Keimbildung und Keimwachstum | 78 |
| 4.4 | Einfluss von Defekten auf die Umwandlungsdynamik | 81 |
| 4.4.1 | Vorbemerkungen | 81 |
| 4.4.2 | Sprünge der Reaktionsfront ohne sichtbare Ursache | 81 |
| 4.4.3 | Stabilisierung des Martensits durch Versetzungen | 83 |
| 4.4.4 | Unterdrückung der Martensitbildung durch Versetzungen | 85 |
| 4.5 | Umwandlungsermüdung | 86 |
| 4.5.1 | Erscheinungsbild der Phasenumwandlung | 87 |
| 4.5.2 | Ti ₅₀ Ni ₃₀ Cu ₂₀ -Ermüdungsexperimente | 89 |
| 4.5.3 | Ti ₅₁ Ni ₄₉ -Ermüdungsexperimente | 90 |
| 4.6 | HRTEM | 98 |
| 4.6.1 | Vorbemerkungen | 98 |
| 4.6.2 | Stationäres HRTEM der Zwillinge | 99 |
| 4.6.3 | In-situ HRTEM der Reaktionsfront | 100 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Diskussion | 103 |
| 5.1 | Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten | 103 |
| 5.1.1 | Unbehandelte kommerzielle Proben | 103 |
| 5.1.2 | Unbehandelte eigene Proben | 105 |
| 5.1.3 | Wärmebehandelte kommerzielle Proben | 107 |
| 5.1.4 | Wärmebehandelte eigene Proben | 108 |
| 5.1.5 | DSC-Messungen | 109 |
| 5.1.6 | In-situ Temperaturmessungen | 111 |
| 5.1.7 | Präparation von TEM-Proben mit FIB und PIPS | 111 |
| 5.2 | Strahleffekte | 112 |
| 5.2.1 | Strahlinduzierte reversible Rückumwandlung | 112 |
| 5.2.2 | Strahlinduzierte irreversible Effekte | 114 |
| 5.3 | Dickeneffekt | 116 |
| 5.3.1 | Keimbildung und Keimwachstum | 119 |
| 5.4 | Einfluss von Defekten auf die Umwandlungsdynamik | 119 |
| 5.4.1 | Martensitunterdrückung und -stabilisierung durch Versetzungen . . | 120 |
| 5.4.2 | Sprünge der Reaktionsfront ohne sichtbare Ursache | 122 |
| 5.5 | Umwandlungsermüdung | 123 |
| 5.5.1 | Geschwindigkeit und Zeitpunkte der Phasenumwandlung | 123 |
| 5.5.2 | Ti ₅₀ Ni ₃₀ Cu ₂₀ -Ermüdungsexperimente | 124 |
| 5.5.3 | Ti ₅₁ Ni ₄₉ -Ermüdungsexperimente | 125 |
| 5.6 | HRTEM | 128 |
| | | |
| 6 | Zusammenfassung | 131 |
| | | |
| A | Anhang | 135 |
| A.1 | Bearbeitung der HRTEM-Aufnahmen | 135 |
| A.2 | Kristallstrukturen | 138 |

1 Einleitung

Viele Anwendungsmöglichkeiten der modernen Technik werden erst durch den Einsatz von Funktionsmaterialien ermöglicht, die mit ihren zielgerichtet eingestellten Eigenschaften das Herzstück vieler Bauteile darstellen. Eine wichtige Gruppe von Funktionsmaterialien sind die Formgedächtnislegierungen, die nach ihrer Fähigkeit benannt wurden, eine plastische Verformung durch Temperaturerhöhung umkehren zu können. Dieser sogenannte Formgedächtniseffekt basiert auf einer reversiblen martensitischen Phasenumwandlung, wobei Phasenumwandlungen dann als martensitisch bezeichnet werden, wenn die ursprüngliche Kristallstruktur durch eine kooperative Scherbewegung der Atome diffusionslos in die Kristallstruktur der neuen Phase übergeht [1]. Die reversible martensitische Phasenumwandlung in Formgedächtnislegierungen lässt sich nicht nur thermisch, sondern auch durch eine zunehmende mechanische Spannung einleiten. Der Formgedächtniseffekt wurde 1951 zuerst in einer Au-Cd Legierung entdeckt [2] und hat seitdem vielfältige Anwendungsmöglichkeiten gefunden. So werden Formgedächtnislegierungen z. B. in Zahnspannen [3], als mechanische Verschlussysteme [4], zum Offenhalten von Gefäßen [5], zum Zuführen von Insulin [6], als Dämpfungsmaterial in der Baudynamik [7] und als temperatursensitive Ventile eingesetzt [4]. Aufgrund ihrer hervorragenden funktionellen Eigenschaften werden dabei am häufigsten Ti-Ni basierte Formgedächtnislegierungen verwendet, wobei die Umwandlungstemperaturen je nach chemischer Zusammensetzung üblicherweise im Bereich von -50 °C bis 100 °C liegen [1]. Sie erreichen bei einer konstanten mechanischen Spannung von 300 MPa unter zyklischer Temperaturänderung eine zyklische Dehnungsänderung von 2% [8]. Die maximale reversible Dehnung ohne externe mechanische Spannung liegt sogar bei etwa 9% [9].

Der Einsatzbereich von Formgedächtnislegierungen wird zunehmend auf den Mikrometerbereich erweitert. Kabellose Mikropumpen sollen es ermöglichen, gezielt Flüssigkeiten von einigen μl an die Umgebung abzugeben, indem sie mit Ultrakurzwellen bestrahlt werden [10]. Biokompatible elektrische Sicherungen, bei denen das aktive Element eine Dicke von wenigen μm besitzt [11] und Aktoren mit einer Verfahrensgenauigkeit von etwa 50 nm [12]

lassen sich ebenso auf Basis von Formgedächtnislegierungen konzipieren. Der Trend zur Miniaturisierung wird allerdings durch Größeneffekte erschwert, weil mit abnehmender Dicke einer Formgedächtnislegierung metastabile Phasen auftreten können und sich die Umwandlungstemperaturen verändern [13–15]. Dadurch ergeben sich neue wissenschaftliche Fragestellungen, wobei insbesondere der Bedarf am Studium der Phasenumwandlung auf mikroskopischer Ebene steigt. Alle Formgedächtnislegierungen werden in ihren Anwendungsmöglichkeiten außerdem durch die sogenannte funktionelle Ermüdung limitiert, welche die graduelle Abnahme der funktionellen Eigenschaften während des thermischen oder mechanischen Zyklierens bezeichnet [16]. Sie führt unter anderem zu einer kumulativ zunehmenden irreversiblen Dehnung [16–19] und zu sich ändernden Umwandlungstemperaturen [20–23]. Die Umwandlungsermüdung von Formgedächtnislegierungen ist ebenso ein aktuelles Thema der Forschung, wobei insbesondere die während des Zyklierens auftretenden irreversiblen mikrostrukturellen Änderungen von hohem Interesse sind.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) basiert auf dem Durchstrahlen des Probenmaterials mit einem Elektronenstrahl, wobei je nach Geräteparametern eine laterale Auflösung von unter 1 Å erreicht werden kann [24]. Als Nachteil ergibt sich eine aufwendige Probenpräparation, da TEM-Proben zum Erreichen von Elektronentransparenz auf eine Dicke von etwa 100 nm gedünnt werden müssen. Außerdem stehen übliche TEM unter Hochvakuum, woraus weitere Einschränkungen folgen. Deshalb wird TEM üblicherweise zum Charakterisieren von Proben und weniger zum Analysieren dynamischer Prozesse verwendet. Die vergleichsweise junge Methode des in-situ TEM basiert dagegen auf dem Einsatz moderner TEM-Probenhalter, mit denen z. B. die Einflüsse von Temperaturänderungen, elektrischen Feldern oder mechanischen Spannungen unmittelbar im TEM analysiert werden können.

In dieser Arbeit wurde die thermisch induzierte reversible martensitische Phasenumwandlung in verschiedenen Ti-Ni und Ti-Ni-Cu Formgedächtnislegierungen mit Hilfe von in-situ TEM untersucht. Letztere weisen je nach Kupferanteil eine reduzierte Umwandlungsermüdung auf und stellen somit eine wichtige Untergruppe der Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen dar [25–27]. Für beide Legierungen gehört die Hochtemperaturphase (Austenit) zum kubischen Kristallsystem, während die Tieftemperaturphase (Martensit) im Falle von Ti-Ni Legierungen zum monoklinen und im Falle von Ti-Ni-Cu Legierungen zum orthorhombischen Kristallsystem gehört. Die Kombination ermöglicht es somit, experimentelle Beobachtungen im Kontext zwei unterschiedlicher Umwandlungspfade zu diskutieren. Dabei wurden vier verschiedene in-situ TEM-Halter zum Manipulieren der Probertemperatur eingesetzt.

Die wissenschaftliche Fragestellung der vorliegenden Arbeit lässt sich in drei thematische Schwerpunkte gliedern. Zum einen soll der Einfluss der Probendicke auf das Umwandlungsverhalten hinsichtlich möglicher Größeneffekte studiert werden. In der Literatur ist bekannt, dass die Umwandlungstemperaturen verschiedener Formgedächtnislegierungen unterhalb einer Probendicke von etwa $0,5\ \mu\text{m}$ abnehmen, wobei diese Erkenntnis hauptsächlich auf mit Sputterdeposition hergestellten dünnen Schichten unterschiedlicher Dicke und indirekter Messung der Phasenumwandlung beruht [13–15]. Eine unmittelbare Beobachtung der martensitischen Phasenumwandlung unter dem Einfluss einer abnehmenden Probendicke, vor allem hinsichtlich der sich ausbildenden Mikrostruktur, ist somit unverzichtbar für ein besseres Verständnis möglicher Größeneffekte. Ein weiterer thematischer Schwerpunkt ist allgemein der Einfluss von Defekten auf das Umwandlungsverhalten und speziell die Umwandlungsermüdung. Die Entstehung von Defekten während des Zyklirens von Formgedächtnislegierungen wird allgemein als die wahrscheinlichste Ursache der Umwandlungsermüdung betrachtet, wobei hier insbesondere Versetzungen eine wichtige Rolle spielen [20, 25, 28]. Allerdings beruht ein Großteil des aktuellen Kenntnisstands zur Umwandlungsermüdung auf makroskopischen Experimenten, bei denen z. B. die Umwandlungstemperaturen oder die reversiblen Dehnung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl gemessen werden [20, 25, 28]. Als Folge sind viele Schlussfolgerungen bezüglich der möglichen Rolle von Versetzungen eher vager Natur und widersprechen sich zum Teil sogar. So wird von manchen Autoren vermutet, dass Versetzungen die Bildung der Tieftemperaturphase unterstützen [25], während andere ihnen eine unterdrückende Wirkung zuschreiben [20]. Es gilt zu klären, wie Versetzungen die Reaktionsfront tatsächlich beeinflussen und welche irreversiblen mikrostrukturellen Änderungen mit der Umwandlungsermüdung einhergehen. Der letzte thematische Schwerpunkt bezieht sich auf die Grenzfläche zwischen der Hoch- und der Tieftemperaturphase. Dabei soll ihre Morphologie sowohl mit konventionellem als auch mit atomar auflösendem TEM untersucht und der Frage nachgegangen werden, ob sich während der Phasenumwandlung möglicherweise eine dynamische Zwischenphase bildet.

Diese Arbeit ist in 6 Kapitel unterteilt. Nach der Einleitung folgt eine Übersicht der Grundlagen von Formgedächtnislegierungen, wobei insbesondere Ti-Ni und Ti-Ni-Cu Legierungen behandelt werden. Im dritten Kapitel werden die experimentellen Methoden und die Präparation der verwendeten Proben vorgestellt. Neben typischen Techniken werden dabei auch eigens entwickelte in-situ Methoden erläutert. Das vierte Kapitel behandelt die experimentellen Ergebnisse, welche wiederum im fünften Kapitel diskutiert werden. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

1.1 Bereitstellung der TEM-Videos

Viele wichtige Messergebnisse liegen in Form von Videos der sich bewegenden Reaktionsfront vor. In der ausgedruckten Version dieser Arbeit befindet sich eine CD mit 9 ausgewählten TEM-Videos im Buchrücken, wobei die zugehörigen Abbildungen am Ende der Bildunterschrift mit „Video 1–9“ gekennzeichnet sind.

2 Physikalischer Hintergrund

In den folgenden Abschnitten werden zunächst grundlegende Eigenschaften von Formgedächtnismaterialien (*Shape Memory Alloys*, SMAs) erläutert. Anschließend werden die beiden Formgedächtnislegierungen TiNi und TiNiCu diskutiert, insbesondere mit Blick auf den aktuellen Stand der Forschung. Dabei steht TiNi für Legierungen des Typs $\text{Ti}_{50\pm x}\text{Ni}_{50\mp x}$ mit $x \leq 2$ und TiNiCu für Legierungen des Typs $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ mit $x \leq 25$.

Es gibt umfangreiche Grundlagenliteratur über Formgedächtnismaterialien [1, 7, 29]. Falls nicht anders angegeben, stammen die hier erläuterten Zusammenhänge aus diesen Quellen. Bezüglich Ti-Ni basierten Formgedächtnismaterialien sei der Übersichtsartikel von Otsuka et al. erwähnt, der in der wissenschaftlichen Gemeinschaft ein hohes Ansehen genießt [1].

2.1 Überblick über Formgedächtnismaterialien

Namensgebend für Formgedächtnismaterialien ist der sogenannte Formgedächtniseffekt, welcher auf einer reversiblen martensitischen Umwandlung basiert. Eine martensitische Umwandlung ist eine diffusionslose Phasenumwandlung zwischen zwei festen Phasen, bei der die ursprüngliche Kristallstruktur durch eine kooperative Scherbewegung der Atome in die Kristallstruktur der neuen Phase übergeht. Martensitische Umwandlungen wurden in Metallen, Proteinen und Keramiken beobachtet [30, 31]. Sie können reversibel, aber auch irreversibel sein, wie z.B. in abgeschrecktem Stahl [32]. Der Formgedächtniseffekt wurde 1951 zuerst in einer Au-Cd Legierung und 1963 schließlich auch in einer Ti-Ni Legierung entdeckt [2, 33].

Abbildung 2.1 zeigt das Spannungs-Temperatur-Diagramm einer typischen Formgedächtnislegierung. Sei zunächst nur der Fall ohne eine externe mechanische Spannung betrachtet. Bei hinreichend hoher Temperatur liegt die Legierung in der Hochtemperaturphase vor. Diese weist üblicherweise eine kubische Symmetrie auf. In Anlehnung an Stahl wird die Hochtemperaturphase auch bei Formgedächtnislegierungen als Austenit

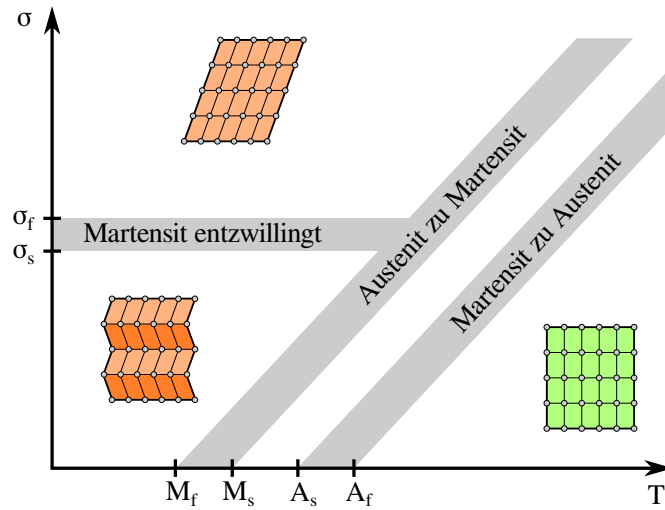


Abbildung 2.1: Zu sehen ist eine schematische Darstellung des Zustands einer Formgedächtnislegierung in Abhängigkeit von Temperatur T und mechanischer Spannung σ . Abbildung nach [29].

bezeichnet. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen liegt die Legierung dagegen in der Niedrigtemperaturphase vor, welches analog als Martensit bezeichnet wird. Die Struktur des Martensits besitzt weniger Symmetrieelemente als die des Austenits und gehört üblicherweise zu dem tetragonalen, orthorhombischen oder monoklinen Kristallsystem.

Der Umwandlung von Austenit zu Martensit, welche auch als Hinumwandlung bezeichnet wird, lassen sich die beiden Temperaturen M_s und M_f zuordnen. Wenn das Austenit abgekühlt wird, beginnt die Umwandlung zu Martensit bei der sogenannten Martensit-Starttemperatur M_s . Bei zunehmend geringerer Temperatur steigt der Martensitanteil bis die Phasenumwandlung bei der Martensit-Endtemperatur M_f abgeschlossen ist. Das Martensit entsteht während der Phasenumwandlung in einer stark verzwilligten Mikrostruktur, wobei die Zwillinge gerade so angeordnet sind, dass die makroskopische Geometrie trotz der diffusionslosen Scherung des Kristallgitters erhalten bleibt. In diesem Falle wird von selbstkompensierendem Martensit (*self-accommodated martensite*) gesprochen. Wenn die Temperatur erhöht wird, wandelt sich das Martensit erneut in Austenit um. Diese sogenannte Rückumwandlung beginnt bei der Austenit-Starttemperatur A_s und endet bei der Austenit-Endtemperatur A_f . Die Zwillinge lösen sich dabei auf, sodass oberhalb von A_f das Austenit erneut ohne Zwillinge vorliegt. Wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, finden Hin- und Rückumwandlung bei unterschiedlichen Temperaturen statt. Diese sogenannte Umwandlungshysterese ist üblicherweise definiert als

$$\Delta T_H = A_f - M_s \quad \text{oder} \quad \Delta T_H = A_p - M_p, \quad (2.1)$$

wobei A_p bzw. M_p die Temperatur mit maximaler Wärmeentwicklung während Hin- bzw. Rückumwandlung bezeichnet [25, 34].

Wenn das verzwilligte Martensit hinreichend stark mechanisch belastet wird, klappen einige Orientierungen des Martensits zugunsten anderer um, sodass das Martensit zunehmend entzwilligt. Der Vorgang der Entzwilligung (*detwinning*) beginnt bei einer mechanischen Spannung von σ_s , endet bei σ_f und macht sich makroskopisch in Form von plastischer Verformung bemerkbar. Entscheidend für den später diskutierten Formgedächtniseffekt ist die Tatsache, dass die plastische Verformung nicht auf Versetzungsgleiten, sondern, wie beschrieben, auf einem Mechanismus ähnlich der Zwillingverformung basiert. Außerdem ist es ohne Temperaturänderung nicht möglich, aus dem entzwilligten Martensit erneut selbstkompensierendes Martensit zu erzeugen. Auch wenn die mechanische Belastung aufgehoben wird, bleibt das Martensit in entzwilligter Form erhalten. Der Übersichtlichkeit halber zeigt Abbildung 2.1 im Bereich niedriger Temperaturen und geringer mechanischer Spannungen nur das selbstkompensierende, verzwilligte Martensit.

2.1.1 Formgedächtniseffekt

Nach dem vorherigen Abschnitt ist der Formgedächtniseffekt schnell erklärt. Er ist in Abbildung 2.2a und 2.2b schematisch skizziert (Pfad $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$). Das zu Beginn vorliegende verzwilligte Martensit wird plastisch verformt und entzwilligt dadurch ($1 \rightarrow 2$). Auch nach Aufhebung der mechanischen Belastung bleibt es makroskopisch verformt ($2 \rightarrow 3$). Eine Temperaturerhöhung löst anschließend den eigentlichen Formgedächtniseffekt aus: Durch die Umwandlung zu Austenit lösen sich die Zwillinge auf, wodurch auch die plastische Verformung rückgängig gemacht wird. Die Formgedächtnislegierung kehrt in ihre ursprüngliche makroskopische Form zurück ($3 \rightarrow 4$). Um den tatsächlichen Ausgangszustand wiederherzustellen, muss die Temperatur auf den Anfangswert verringert werden, wodurch sich erneut selbstkompensierendes, verzwilligtes Martensit bildet ($4 \rightarrow 1$). Auf makroskopischer Ebene finden während dieses Schritts keine Änderungen statt.

Das Maximum der reversiblen Dehnung mittels Formgedächtniseffekt (*maximum recoverable strain*) liegt für TiNi bei etwa 9% [35].

2.1.2 Superelastizität

Die Superelastizität ist eine Eigenschaft von Formgedächtnislegierungen, die bei entsprechendem Pfad durch das Spannungs-Temperatur-Diagramm anstatt des Formgedächtnis-

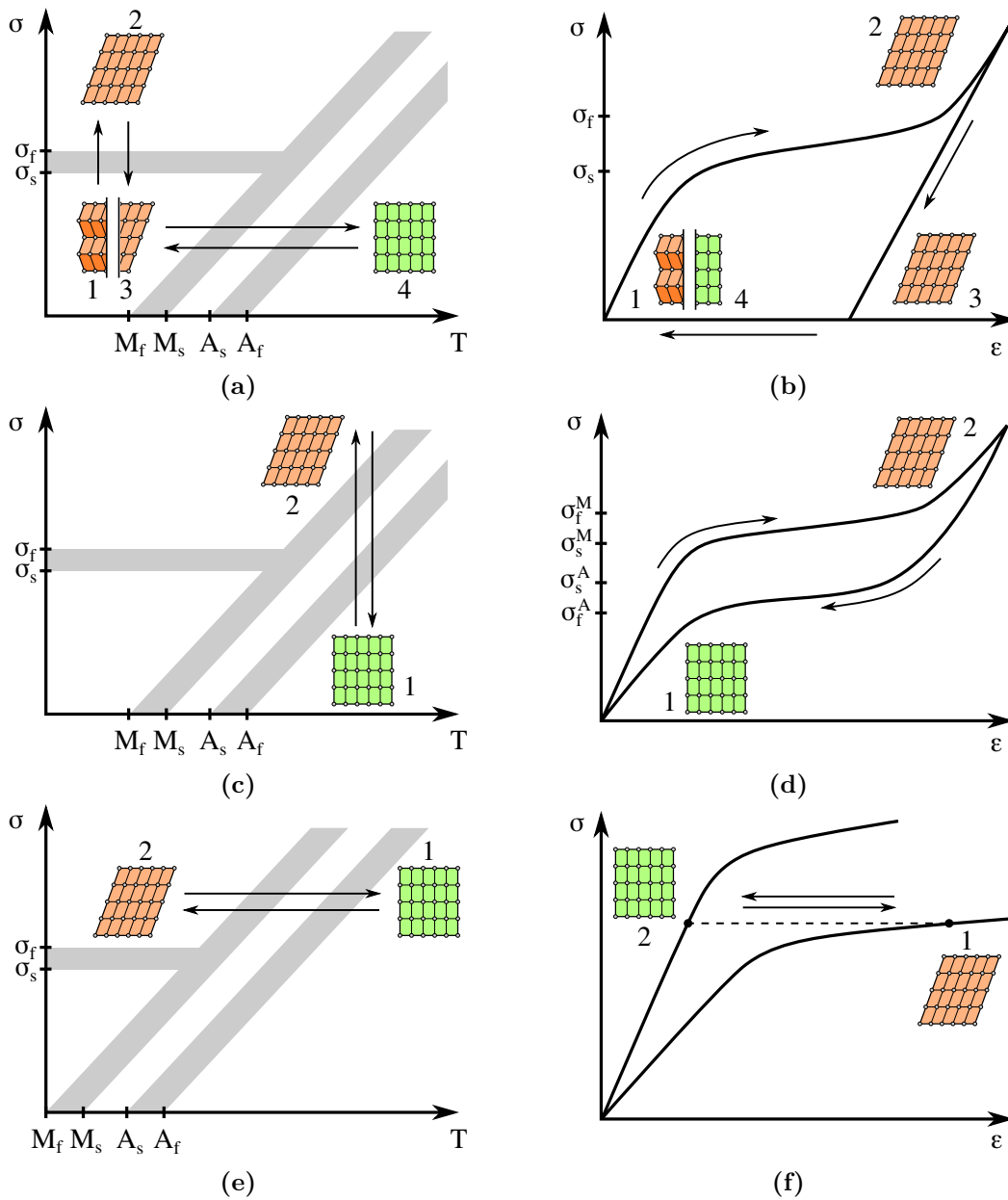


Abbildung 2.2: Zu sehen sind Spannungs-Temperatur und Spannungs-Dehnungs-Diagramme für die wichtigsten Eigenschaften einer Formgedächtnislegierung: Formgedächtniseffekt (a, b), Superelastizität (c, d) und Einsatz als Aktor (e, f). Abbildungen nach [7] und [29].

effekts auftritt. Sie ist in Abbildung 2.2c und 2.2d schematisch skizziert (Pfad 1 \rightarrow 2 \rightarrow 1). Anders als beim Formgedächtniseffekt liegt die Legierung in der Ausgangssituation als Austenit vor. Bei zunehmender mechanischer Belastung tritt eine spannungsinduzierte martensitische Phasenumwandlung ein. Dabei wandelt sich das Austenit in Martensit um, welches bei entsprechender mechanischer Spannung unmittelbar entzwillingt und so

die plastische Verformung einleitet ($1 \rightarrow 2$). Sobald die mechanische Belastung aufgehoben wird, entsteht wieder Austenit, wodurch die plastische Verformung sofort und ohne Temperaturänderung rückgängig gemacht wird ($2 \rightarrow 1$). Das makroskopische Verhalten ähnelt dem eines elastisch verformten Materials.

Die maximale reversible Dehnung ist vergleichbar mit der des Formgedächtniseffekts und liegt für TiNi bei etwa 9% [9]. Da dieser Wert deutlich über der maximalen elastischen Dehnung typischer Metalle liegt, ergibt sich der Begriff der Superelastizität. Manchmal wird dieser Effekt auch als Pseudoelastizität bezeichnet, weil der zugrunde liegende Mechanismus keine Elastizität im eigentlichen Sinne ist.

2.1.3 Einsatz als Aktor

Unter konstanter mechanischer Spannung verhalten sich Formgedächtnislegierungen wie Aktoren, wodurch sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten ergeben. Die Abbildungen 2.2e und 2.2f veranschaulichen diese Eigenschaft (Pfad $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$). Die Fließspannung von Austenit ist höher als die des Martensits, weil die plastische Verformung von Austenit nicht auf der Entzwilligung, sondern auf konventionellem Versetzungsgleiten basiert. Deshalb gibt es einen Bereich mechanischer Spannung, in dem sich plastisch verformtes Martensit unter Erwärmung in rein elastisch verformtes Austenit umwandelt, wodurch die Dehnung ϵ abnimmt ($1 \rightarrow 2$). Anschließendes Abkühlen führt wieder zu plastisch verformtem Martensit und damit zum Ursprungszustand mit hoher Dehnung ($2 \rightarrow 1$). Auf diese Weise lassen sich Formgedächtnislegierungen als Funktionsmaterialien verwenden, die je nach Temperatur zwischen unterschiedlichen Dehnungen hin und her wechseln. Als Beispiel sei hier der Einsatz von TiNi in Mikropumpen und Ventilen genannt [36, 37].

Im Falle von TiNi kann bei einer konstanten mechanischen Spannung von 300 MPa eine zyklische, reversible Dehnungsänderung von $\Delta\epsilon = 2\%$ erreicht werden [8].

2.1.4 Zweiweg-Formgedächtniseffekt

Wenn eine Formgedächtnislegierung einer zyklischen, thermomechanischen Behandlung ausgesetzt wird, dann tritt ein als „Training“ bezeichneter Effekt ein. Mit jedem Zyklus werden Defekte in der Mikrostruktur erzeugt, deren Spannungsfelder dazu führen, dass bestimmte Orientierungen des Martensits bevorzugt werden. Eine „trainierte“ Formgedächtnislegierung ändert ihre makroskopische Form dadurch auch ohne externe mechanische Spannung sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen. Dies ist der sogenannte Zweiweg-Formgedächtniseffekt. Eine vom Trainingszyklus abweichende thermomecha-

nische Behandlung führt zum Verlust des Zweiweg-Formgedächtniseffekt. Die mit dem Zweiweg-Formgedächtniseffekt erreichbaren reversiblen Dehnungsänderungen sind stark von den Trainingsparametern abhängig. Für TiNi ergeben sich Werte im Bereich von etwa $\Delta\varepsilon = 1\%$ [38].

Eng verwandt mit dem Training einer Formgedächtnislegierung ist die Umwandlungsermüdung. Sie beschreibt diejenigen mikrostrukturellen Änderungen unter zyklischer Belastung, welche zu einer Zunahme der irreversiblen Dehnung und zum Verlust des Formgedächtniseffekts führen [16]. Die Umwandlungsermüdung wird in Abschnitt 2.6 genauer erläutert.

2.2 Kristallographie martensitischer Phasenumwandlungen

Im Folgenden werden einige für Formgedächtnislegierungen wichtige kristallographische Aspekte diskutiert. Dabei liegt der Fokus zunächst auf der eigentlichen Phasenumwandlung und später auf den daraus resultierenden Zwillingen.

2.2.1 WLR-Theorie

Es gibt eine etablierte Theorie, die den Mechanismus martensitischer Phasenumwandlungen aus kristallographischer Sicht beschreibt, die sogenannte CTM (*phenomenological crystallographic theory of martensite transformation*). Sie wurde zeitgleich und unabhängig voneinander von Wechsler, Lieberman und Read (WLR-Theorie) bzw. Bowles und Mackenzie (BM-Theorie) entwickelt [39–41]. Beide Theorien sind äquivalent und ineinander überführbar [42].

In diesem Abschnitt wird die WLR-Theorie vorgestellt. Dabei orientieren sich die nächsten Abschnitte an der Originalveröffentlichung von Lieberman et al. [39]. Der Schwerpunkt liegt allerdings auf den physikalischen Zusammenhängen und den der Theorie zu Grunde liegenden Annahmen, deshalb werden Herleitungen und Berechnungen hier nicht wiedergegeben.

2.2.1.1 Grundlagen der WLR-Theorie

Die beiden Kernaussagen der WLR-Theorie besagen, dass die Phasengrenzfläche zwischen Martensit und Austenit eine Ebene ohne Dehnung ist und dass die Umwandlungsdehnung insgesamt inhomogen sein muss, also entweder Zwillingsbildung oder Versetzungsgleiten beinhaltet. Diese beiden Aussagen sollen nun motiviert werden.

Aus energetischen Gründen sollten die für die Phasenumwandlung nötigen Atombewegungen minimal sein. Es lässt sich deshalb leicht einsehen, dass aus einer gegebenen Austenitorientierung nur endlich viele Martensitorientierungen entstehen können, welche als Varianten bezeichnet werden. Für jede Variante existiert eine sogenannte Dehnungsmatrix T_j , welche das Kristallgitter des Austenit in das der jeweiligen Variante umwandelt. Für eine Martensitstruktur hat jede Dehnungsmatrix T_j die gleichen Eigenwerte λ_j , welche auch als Hauptdehnungen (*principal strains*) bezeichnet werden.

Es ist gezeigt worden, dass die Phasengrenzfläche zwischen Austenit und Martensit nur dann dehnungsfrei sein kann, wenn die Hauptdehnungen λ_i eine der beiden folgenden Bedingungen erfüllen:

- Ein λ_i ist kleiner als 1, ein λ_i ist größer als 1 und ein λ_i ist gleich 1.
- Zwei λ_i sind gleich 1, ein λ_i ist beliebig.

Die erste Bedingung stellt dabei die allgemeinere Situation dar und soll im Folgenden betrachtet werden. Ob sie für eine gegebene Legierung erfüllt ist, lässt sich direkt anhand der Gitterparameter prüfen. Für $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ gilt zum Beispiel [1, 43]:

$$\begin{array}{ll} \text{Austenit:} & a_0 = 3,015 \text{ \AA} \\ \text{Martensit:} & a = 2,919 \text{ \AA}; b = 4,288 \text{ \AA}; c = 4,5 \text{ \AA} , \end{array}$$

Der Unterschied zwischen a und a_0 beträgt 3,2%, während b und c sich von $\sqrt{2}a_0$ um 5,7% bzw. 5,5% unterscheiden. Abbildung 2.3a zeigt die konventionelle Einheitszelle des kubischen Austenits und beispielhaft zwei weitere, nicht konventionelle Einheitszellen mit den Kantenlängen a_0 und $\sqrt{2}a_0$. Die Abbildungen 2.3b und 2.3c zeigen die beiden sich daraus ergebenden Martensitvarianten. Für die Phasenumwandlung von kubischem Austenit zu orthorhombischem Martensit gibt es insgesamt 6 verschiedene Varianten [44].

Die Dehnungsmatrizen T_j der beiden beispielhaft ausgewählten Varianten sind in dem jeweiligen Koordinatensystem diagonal und lauten

$$T'_1 = \begin{pmatrix} \frac{b}{\sqrt{2}a_0} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{c}{\sqrt{2}a_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a}{a_0} \end{pmatrix} \text{ und } T''_2 = \begin{pmatrix} \frac{b}{\sqrt{2}a_0} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a}{a_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c}{\sqrt{2}a_0} \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

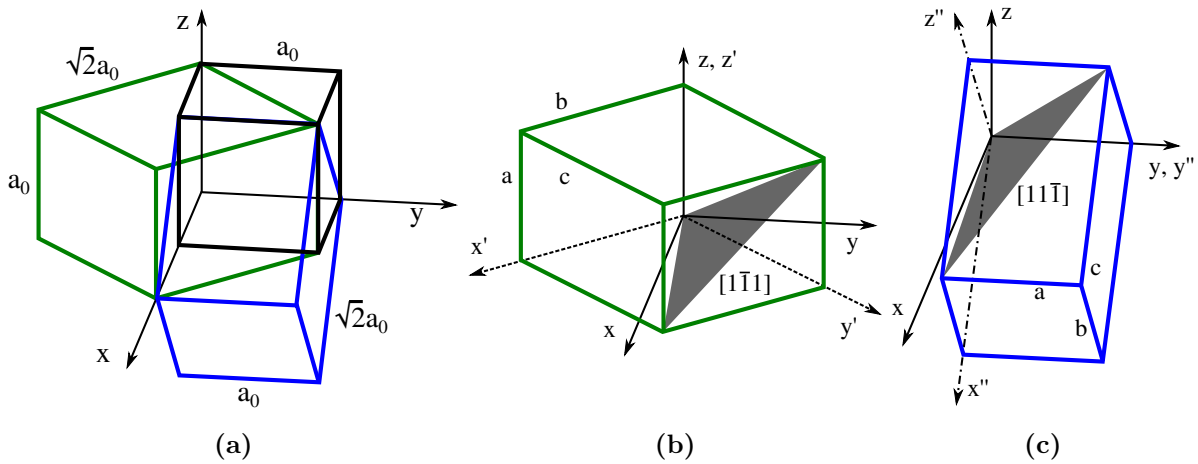


Abbildung 2.3: (a) Die Einheitszelle der kubischen Phase. Außerdem wurden mit grün und blau zwei Quader markiert, die sich durch minimale Dehnung in die Einheitszelle der orthorhombischen Phase überführen lassen. (b), (c) Die tatsächlichen orthorhombischen Einheitszellen, wie sie sich durch die martensitische Phasenumwandlung ergeben. Die beiden neuen Koordinatensysteme ergeben sich durch eine 45° -Drehung um eine der ursprünglichen Achsen. Abbildung nach [39].

wobei die Diagonalelemente den Hauptdehnungen λ_i entsprechen. Es lässt sich durch Einsetzen der Gitterparameter leicht nachrechnen, dass keine der Hauptdehnungen λ_i den Wert 1 annimmt, wodurch die Phasengrenzfläche nur dann dehnungsfrei sein kann, wenn die Phasenumwandlung insgesamt inhomogen ist. Inhomogen bedeutet in diesem Zusammenhang, dass nicht nur eine Dehnungsmatrix T_i auf das Austenit wirkt, sondern alternierend zum Beispiel T_1 und T_2 . An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass eine solche inhomogene Phasenumwandlung tatsächlich zu einer im makroskopischen Mittel dehnungsfreien Grenzfläche führt. Die Matrix F der mittleren Umwandlungsdehnung wird später eingeführt. Die alternierenden Martensitvarianten liegen zwecks Minimierung der Grenzflächenenergie in Form von Zwillingen vor. Anders ausgedrückt bestehen Zwillinge im Martensit immer aus zwei verschiedenen Varianten. Da es mehr als nur zwei Varianten gibt, lassen sich demnach mehrere Kombinationen bilden, die wiederum unterschiedliche Zwillinge erzeugen.

Damit bleibt zu klären, ob eine inhomogene Phasenumwandlung mit einer im Mittel dehnungsfreien Phasengrenzfläche oder eine homogene Phasenumwandlung ohne dehnungsfreier Grenzfläche energetisch günstiger ist. In Abbildung 2.4 sind beide Situationen schematisch skizziert. Für die homogene Phasenumwandlung muss im Bereich L' um die Phasengrenzfläche elastische Dehnungsenergie aufgebracht werden, für die inhomogene Phasenumwandlung nur im Bereich h' um die Phasengrenzfläche. Der Restbeitrag der Dehnungsenergie ergibt sich trotz einer im Mittel dehnungsfreien Grenzfläche daher, dass

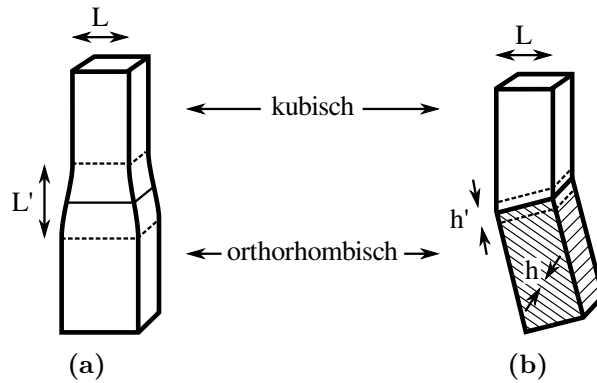


Abbildung 2.4: (a) Homogene Phasenumwandlung ohne dehnungsfreie Grenzfläche und (b) inhomogene Phasenumwandlung mit dehnungsfreier Grenzfläche. Abbildung nach [39].

die Zwillinge eine endliche Breite haben. Für die inhomogene Umwandlung muss außerdem noch die Grenzflächenenergie der Zwillinge aufgebracht werden. Wie gezeigt werden kann, ergibt sich

$$\frac{E_{\text{inhom}}}{E_{\text{hom}}} = \frac{2h}{L}, \quad (2.3)$$

wobei L die Probengröße und h die Zwillingsbreite bezeichnen [39]. In den allermeisten Fällen sind die Zwillinge signifikant kleiner als die Probe, sodass $L > 2h$ gilt und eine dehnungsfreie Grenzfläche mitsamt Zwillingsbildung energetisch günstiger ist.

Damit wurde gezeigt, warum martensitische Phasenumwandlungen oft mit Zwillingsbildung einhergehen und dies eine dehnungsfreie Phasengrenzfläche erlaubt.

2.2.1.2 Mathematische Beschreibung der WLR-Theorie

Um eine homogene martensitische Phasenumwandlung zu beschreiben, wäre es ausreichend, für jede der möglichen Martensitvarianten die zugehörige Dehnungsmatrix T_i anzugeben. Die Forderung nach einer dehnungsfreien Grenzfläche führt dagegen zur inhomogenen Phasenumwandlung. Diese ist allerdings nur eine notwendige, keine hinreichende Bedingung. Es gilt weiterhin, dass die Hauptdehnungen λ_i der Phasenumwandlung eine von zwei Bedingungen erfüllen müssen (siehe oben). Außerdem sollten zwischen den alternierenden Martensitvarianten zwecks Energieminimierung kohärente Zwillingsgrenzen vorliegen.

Beide Forderungen führen dazu, dass die tatsächliche Phasenumwandlungsmatrix P_{jk} , die die Umwandlung des Martensits in alternierende Varianten mit dehnungsfreier Grenz-

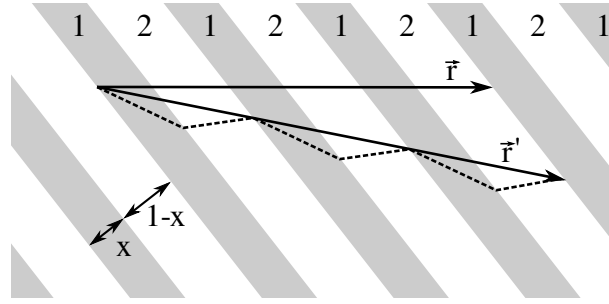


Abbildung 2.5: Ein Vektor \vec{r} im Austenit transformiert sich durch die Phasenumwandlung zu der gestrichelt dargestellten Linie. Solange \vec{r} im Vergleich zu den Zwillingen hinreichend groß ist, genügt es den Vektor $\vec{r}' = P\vec{r}$ zu betrachten. Abbildung nach [39].

fläche beschreibt, die Form

$$P_{jk} = x\Phi_j T_j + (1-x)\Phi_k T_k \quad (2.4)$$

besitzt. Dabei bezeichnet T_i die Dehnungsmatrix der Variante i und x den relativen Anteil der Varianten. Die Rotationsmatrizen Φ_i sind notwendig, um der Forderung nach kohärenten Zwillingsgrenzen und einer dehnungsfreien Grenzfläche nachkommen zu können.

Abbildung 2.5 dient zur Veranschaulichung der Phasenumwandlungsmatrix P_{jk} . Sei \vec{r} ein Vektor im ursprünglichen Austenit, der sich durch die Umwandlung zu der in Abbildung 2.5 gestrichelten gezeichneten Linie umwandelt. Solange \vec{r} im Vergleich zu den Zwillingen hinreichend groß ist, genügt es, statt der gestrichelten Linie den Vektor \vec{r}' zu betrachten. Es gilt

$$\vec{r}' = P_{jk}\vec{r} .$$

Die relative Drehung Φ zwischen Φ_j und Φ_k ist direkt über die Forderung kohärenter Zwillingsgrenzen festgelegt. Es ergeben sich genau dann kohärente Zwillingsgrenzen, wenn die in Abbildung 2.3b und 2.3c mit grau markierten Ebenen parallel zueinander sind. Diese Ebenen entsprechen den (011)-Ebenen des ursprünglichen Austenits. Die Drehmatrix Φ kann so leicht berechnen werden. Gleichung 2.4 lässt sich auch schreiben als

$$P_{jk} = \Phi_j F \quad \text{mit} \quad F_{jk} = (1-x)T_j + x\Phi T_k .$$

Die Matrix F_{jk} kann als mittlere Umwandlungsdehnung verstanden werden, in Analogie zu den Dehnungsmatrizen T_i der einzelnen Varianten (vgl. Gl. 2.2). Sie beschreibt die Umwandlungsdehnung bei einer Transformation zu den Varianten j und k . Der re-

lative Anteil x der Varianten lässt sich bestimmen, indem berücksichtigt wird, dass die Diagonalelemente λ_i der diagonalisierten Matrix F_d eine der beiden bereits erwähnten Bedingungen erfüllen müssen. Die Drehmatrix Φ ergibt sich schlussendlich durch die Forderung, dass ein in der Grenzflächenebene liegender Vektor durch die Phasenumwandlung nicht verändert werden darf.

Damit ist die Phasenumwandlungsmatrix P_{jk} eindeutig festgelegt. Es sollte an dieser Stelle verdeutlicht werden, dass es für jede Kombination zweier Varianten j und k eine Phasenumwandlungsmatrix P_{jk} gibt. Bei den 6 möglichen Varianten einer Phasenumwandlung von kubischem Austenit zu orthorhombischem Martensit führt dies zu 24 verschiedenen Matrizen P_{jk} . Insgesamt gibt es sogar 60 mögliche Zwillingstrukturen, je 24 für Typ I und Typ II Zwillinge und 12 für Verbundzwillinge (*compound twins*) [45]. Die Zwillingstypen unterscheiden sich in der Kristallographie der Zwillingsgrenze und werden in Abschnitt 2.2.3 genauer erläutert. Im Kontext der verschiedenen Zwillingstrukturen wird auch von Habitus-Varianten (*habit plane variants*) gesprochen. Die möglichen Orientierungen des Martensits, hier nur Varianten genannt, werden zur Unterscheidung dagegen als Korrespondenz-Varianten (*correspondence variants*) bezeichnet. Die Kenntnis der Matrix P_{jk} erlaubt es, die Orientierung der Phasengrenzfläche, die Orientierung der Zwillingsgrenzen, den relativen Anteil x der Varianten und den Vektor der auf das Kristallgitter wirkenden Scherung zu berechnen [39].

2.2.2 Morphologie der Phasengrenzfläche

Abbildung 2.6a zeigt die aus der WLR-Theorie resultierende Morphologie der Phasengrenzfläche, deren Mikrostruktur durch die Flächennormale \vec{l} der Zwillingsgrenzen, durch die Flächennormale \vec{m} der Habitus-Ebene und durch den relativen Anteil x der Martensitvarianten definiert wird. Das Martensit ist mit 1 bzw. 2 und das Austenit mit A markiert. Die Habitus-Ebene beschreibt die Kristallebene zwischen Austenit und Martensit, ihre Flächennormale \vec{m} ergibt sich unmittelbar aus den Hauptdehnungen λ_i [45]. Für die Umwandlung von kubischem Austenit zu orthorhombischen Martensit, wie im Falle von TiNiCu, kann die Phasengrenzfläche 6 unterschiedliche Mikrostrukturen annehmen, jeweils 2 für Typ I, Typ II und Verbundzwillinge, sodass es aufgrund der 60 Habitus-Varianten insgesamt 120 Möglichkeiten gibt, eine im Mittel dehnungsfreie Phasengrenzfläche zu erzeugen [45, 46]. Für die Umwandlung von kubischem Austenit zu orthorhombischen Martensit, wie im Falle von TiNi, gibt es 8 Mikrostrukturen, die auf 192 verschiedene Arten erzeugt werden können [45, 47].

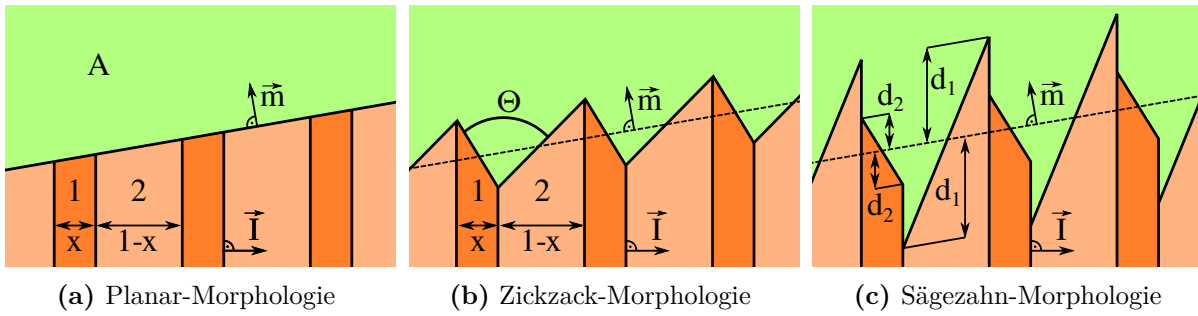


Abbildung 2.6: Verschiedene Morphologien der Phasengrenzfläche. Die (a) Planar-Morphologie ergibt sich aus der WLR-Theorie. Die (b) Zickzack- und (c) Sägezahn-Morphologie werden verwendet, um mit Hilfe von Finite-Elemente-Simulationen diejenigen Werte für Θ bzw. d_1 und d_2 zu finden, bei denen die Grenzflächenenergie der jeweiligen Morphologie minimal ist. Abbildung nach [46, 47].

Die alternierenden Zwillinge führen dazu, dass sich die elastische Dehnung an der Phasengrenzfläche auf makroskopischer Ebene aufhebt. Auf mikroskopischer Ebene liegt dennoch weiterhin eine elastische Dehnung vor, schließlich kommt es überhaupt erst zur Zwillingsbildung, weil die einzelnen Martensitvarianten nicht kompatibel mit dem Austenit sind. Diese sogenannte elastische Mikrodehnung (*elastic microstrain*) an der Phasengrenzfläche wird durch die WLR-Theorie nicht berücksichtigt. Eine Minimierung der Mikrodehnung kann somit zu einer Grenzflächenmorphologie führen, die von der in Abbildung 2.6a dargestellten Planar-Morphologie abweicht. Da es schwierig ist, die Mikrodehnung experimentell zu bestimmen, lassen sich in der Literatur hauptsächlich theoretische Arbeiten finden, in denen die Energie der Phasengrenzfläche für jede Mikrostruktur in Abhängigkeit von zusätzlichen geometrischen Parametern minimiert wird [46, 47]. Abbildung 2.6b zeigt die sogenannte Zickzack-Morphologie der Phasengrenzfläche, die neben x , \vec{I} und \vec{m} durch den Öffnungswinkel Θ charakterisiert wird. Für $\Theta = 180^\circ$ geht die Zickzack- in die Planar-Morphologie über. Mit Hilfe von Finite-Elemente-Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Zickzack-Morphologie bei geeigneter Wahl von Θ zu einer deutlichen Reduktion der Grenzflächenenergie führen kann [46, 47]. So kann der Energiebeitrag der Mikrodehnung im Falle von TiNi um bis zu 50% verringert werden, wobei θ je nach Mikrostruktur zwischen 80° und 170° liegt [47]. Mit der Sägezahn-Morphologie zeigt Abbildung 2.6c eine weitere Grenzflächenmorphologie. Sie wird mit d_1 und d_2 durch zwei zusätzliche Parameter beschrieben und entspricht für $d_1 = d_2$ der Zickzack- und für $d_1 = d_2 = 0$ der Planar-Morphologie. Ausgehend von der Zickzack-Morphologie lässt sich die Grenzflächenenergie durch die Erweiterung zur Sägezahn-Morphologie allerdings kaum weiter reduzieren. So ergibt sich für alle 8 möglichen Mikrostrukturen der Phasengrenz-

fläche von TiNi, dass bei minimierter Mikrodehnung $d_1 \approx d_2$ gilt, wobei die zusätzliche Energiereduktion maximal 3% beträgt [47]. Experimentelle Beobachtungen bestätigen, dass die Grenzfläche von der Planar-Morphologie abweichen kann [48, 49].

2.2.3 Klassifizierung von Zwillingen

Die Zwillinge in einem Martensit entstehen diffusionslos durch Scherung des Kristallgitters. Sie lassen sich nach der gleichen Methode klassifizieren, die auch für Verformungszwillinge angewendet wird und im Folgenden kurz vorgestellt werden soll [1]. Zur Verdeutlichung sollte gesagt werden, dass nun nicht mehr die martensitische Phasenumwandlung in Formgedächtnislegierungen, sondern die Kristallographie von Zwillingsystemen im Allgemeinen behandelt wird.

Es werden insgesamt vier voneinander abhängige Parameter benötigt, um ein Zwillingsystem zu beschreiben [50], dargestellt in Abbildung 2.7. Die Zwillingsene wird mit K_1 bezeichnet und der Vektor der Scherung mit \vec{s} . Die Zwillingsene K_1 erfährt durch die Scherung keine Dehnung und keine Rotation. Es gibt genau eine weitere Ebene, die neben K_1 auch keine Dehnung erfährt. Dies ist die sogenannte konjugierte Zwillingsene K_2 , welche bei der Zwillingsbildung nur durch Rotation zur Ebene K_2^Z wird. Mit der Zwillingsrichtung $\vec{\eta}_1$ wird ein zur Scherung \vec{s} paralleler und in der Zwillingsene liegender Vektor bezeichnet. Analog dazu ergibt sich die sogenannte konjugierte Zwillingsrichtung $\vec{\eta}_2$. Die vier Parameter $\vec{\eta}_1$, $\vec{\eta}_2$, K_1 , K_2 sind die sogenannten Zwillingsenelemente anhand derer ein Zwillingsystem beschrieben und klassifiziert werden kann [50]:

Typ I Zwillinge entstehen, wenn das ursprüngliche Kristallgitter an der Zwillingsene K_1 gespiegelt wird, was gleichbedeutend ist mit einer 180°-Drehung um die Flächennorma-

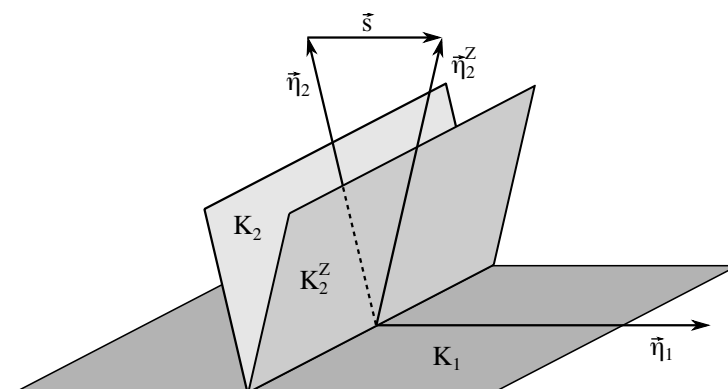


Abbildung 2.7: Veranschaulichung der vier Zwillingsenelemente $\vec{\eta}_1$, $\vec{\eta}_2$, K_1 , K_2 , mit denen ein Zwillingsystem beschrieben werden kann. Abbildung nach [1] und [50].

le der Zwillingssebene. In diesem Falle besitzen die Zwillingssebene K_1 und die konjugierte Zwillingsrichtung $\vec{\eta}_2$ rationale Indizes, während die anderen Parameter irrational sind. Typ II Zwillinge entstehen dagegen durch eine Spiegelung an derjenigen Ebene, deren Flächennormale die Zwillingsrichtung η_1 ist. Gleichbedeutend wäre hier eine 180° -Drehung um die Zwillingsrichtung η_1 . Solche Zwillinge besitzen eine rationale konjugierte Zwillingssebene K_2 und eine rationale Zwillingsrichtung η_1 , während die anderen Parameter irrational sind. Bei Verbundzwillingen (*compound twin*) sind alle vier Parameter rational.

Um den Typ eines Zwillings im TEM zu identifizieren, muss der Elektronenstrahl im Falle von Typ I Zwillingen parallel zur Zwillingssebene K_1 und für Typ II Zwillinge entlang der Zwillingsrichtung η_1 ausgerichtet werden. Für Typ I Zwillinge ergibt sich so eine Überlagerung zweier Beugungsbilder, die an der Zwillingssebene K_1 zueinander gespiegelt sind. Typ II Zwillinge zeigen dagegen ein einkristallines Beugungsbild [51].

2.3 Kinetik martensitischer Phasenumwandlungen

Nachdem kinetische Aspekte bislang weniger im Vordergrund standen, soll nun ein kontinuumsmechanisches Modell vorgestellt werden, mit dem dynamische Prozesse in Formgedächtnislegierungen beschrieben werden können. Es wurde ursprünglich von Ericksen et al. für diffusionslose, mechanisch induzierte Phasenumwandlungen in Festkörpern auf Basis der nichtlinearen Elastizität entwickelt [52]. Die folgenden Ausführungen beziehen sich dagegen auf die von Abeyaratne et al. im Hinblick auf Formgedächtnislegierungen vorgenommenen Ergänzungen, mit denen auch thermisch induzierte Phasenumwandlungen beschrieben werden können [53]. Dabei soll vor allem erläutert werden, welche physikalischen Größen vorhergesagt werden können und welche Limitierungen sich ergeben. Eine vollständige Herleitung der verschiedenen Zusammenhänge sprengt dagegen den Rahmen dieser Arbeit.

2.3.1 Grundlegende Beschreibung des Modells

Ausgangspunkt ist ein Stab mit homogenen Eigenschaften, der das Intervall $[0, L]$ der x -Achse einnimmt und als eindimensional betrachtet wird. Der Stab befindet sich zunächst sowohl im mechanischen als auch thermischen Gleichgewicht und besitzt die Temperatur T , während die mechanische Spannung $\sigma(T)$ an einem Ende des Stabs angelegt wird. Das Modell basiert nun auf der Annahme, dass dieser Stab über die in Abbildung 2.8 gezeigte, sogenannte trilineare Elastizität verfügt. Bei entsprechender Spannung σ ist es somit möglich, dass die Dehnung $\gamma(x, T)$ im Stab nur streckenweise konstant ist und

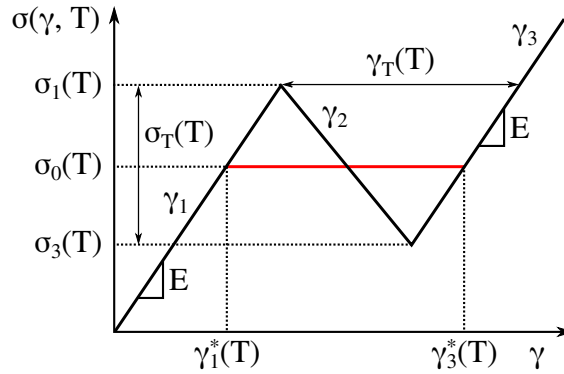


Abbildung 2.8: Trilineares Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei konstanter Temperatur T .

zwischen drei verschiedenen Werten wechselt. Die drei Bereiche der Spannungs-Dehnungs-Kurve werden nun als verschiedene Phasen interpretiert: Phase 1 mit Dehnung $\gamma_1(\sigma, T)$, Phase 3 mit Dehnung $\gamma_3(\sigma, T)$ und eine Zwischenphase 2, die aufgrund der mit zunehmender Dehnung abnehmenden Spannung instabil ist. Wie sich anhand von energetischen Überlegungen zeigen lässt, führt die Instabilität von Phase 2 dazu, dass die mechanische Spannung des Stabs im mittleren Bereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms entlang der roten Linie verläuft, die auch als Maxwell-Gerade bezeichnet wird. Sie markiert einen Bereich, in dem die Phasen 1 und 3 im Gleichgewicht miteinander koexistieren. Für $\gamma < \gamma_1^*$ ist somit nur die erste und für $\gamma > \gamma_3^*$ nur die dritte Phase vorhanden, während sich für $\gamma_1^* < \gamma < \gamma_3^*$ beide Phasen ergeben. Weiter wird angenommen, dass es im Zweiphasenfall nur eine Grenzfläche an Position $x = s$ gibt. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird außerdem festgelegt, dass für $x > s$ die Phase 1 (geringe Dehnung) und für $x < s$ die Phase 3 (hohe Dehnung) vorliegt. Phase 1 befindet sich „rechts“ von der Phasengrenze und Phase 3 „links“ davon.

Die Längenänderung δ des Stabs ergibt sich im Zweiphasenfall so zu

$$\delta = (L - s)\gamma_1^* + s\gamma_3^* . \quad (2.5)$$

Jetzt wird mit $\sigma = \sigma(t)$ und $T = T(t)$ eine Zeitabhängigkeit für Spannung und Temperatur eingeführt. Abeyaratne et al. stellen nun einen Ausdruck für die innere Energie des Stabs auf und zeigen, dass aufgrund des zweiten Gesetzes der Thermodynamik

$$\Delta g(t) \dot{s}(t) \geq 0 \quad (2.6)$$

gelten muss. Dabei beschreibt $\Delta g(t) = g_3(t) - g_1(t)$ den Sprung der freien Enthalpiedichte an der Phasengrenzfläche und kann als Triebkraft der Phasenumwandlung verstanden

werden. Gleichung 2.6 besagt, dass sich die Phasengrenzfläche aus entropischen Gründen nur in Richtung der energetisch günstigeren Phase bewegen darf. Für $\Delta g < 0$ wandelt sich Phase 1 in Phase 3 um und die Grenzfläche bewegt sich in positive x -Richtung, für $\Delta g > 0$ ergibt sich der umgekehrte Fall.

Das makroskopische Verhalten des Stabes wird durch die vier zeitabhängigen Größen $\delta(t), \sigma(t), T(t)$ und $s(t)$ definiert. In typischen thermomechanischen Prozessen sind zwei dieser Größen bekannt. Ein mechanischer Druckversuch ließe sich zum Beispiel durch Vorgabe konstanter Werte für ε und T modellieren, wobei nach dem Verlauf von $\sigma(t)$ gesucht wird. Beim Einsatz einer Formgedächtnislegierung als Aktor besteht dagegen Interesse daran, die aus einer konstanten Spannung σ bei vorgegebener Temperaturänderung $T(t)$ resultierende Dehnungsänderung $\varepsilon(t)$ vorhersagen zu können. Die Kinetik des Systems lässt sich somit nur dann beschreiben, wenn neben Gleichung 2.5 mindestens eine weitere Gleichung vorliegt, sodass die beiden unbekanntenen Variablen ausgehend von zwei vorgegebenen Größen bestimmt werden können. Eine solche Gleichung ist die sogenannte kinetische Beziehung (*kinetic relation*)

$$\dot{s}(t) = v[\sigma(t), T(t)] , \quad (2.7)$$

welche sich nur anhand von weiteren Annahmen genauer spezifizieren lässt. Tatsächlich beschäftigen sich viele Autoren damit, unterschiedliche kinetische Beziehungen für das hier vorgestellte kontinuumsmechanische Modell zu konstruieren, um die jeweils daraus resultierenden physikalischen Phänomene genauer zu studieren. Dabei gibt es sowohl theoretische [53–55], als auch experimentelle Ansätze [56].

Die kinetische Beziehung beschreibt, wie die Geschwindigkeit der Phasengrenzfläche $\dot{s}(t)$ mit der mechanischen Spannung $\sigma(t)$ und der Temperatur $T(t)$ zusammenhängt. Falls nur eine einzelne Phase vorliegt, weil die mechanische Spannung bei der gegebenen Temperatur zum Beispiel zu klein oder zu groß ist, lässt sich die kinetische Beziehung dagegen nicht verwenden, um die Dynamik des Systems zu bestimmen. Hier wird eine weitere Gleichung benötigt, die festlegt, wann das System vom Zustand mit nur einer Phase in den Zweiphasenfall wechselt. Eine solche Gleichung wird verständlicherweise als Keimbildungsbedingung (*nucleation criterion*) bezeichnet und hat üblicherweise die Form

$$\Delta g(t) \geq g_1 . \quad (2.8)$$

Wenn die Keimbildungsbedingung erfüllt ist, bildet sich ein Keim der Phase 1 innerhalb

der Phase 3 und analog für den umgekehrten Fall. Genau wie die kinetische Beziehung muss die genaue Form der Keimbildungsbedingung unter weiteren Annahmen konstruiert werden [53].

2.3.2 Konstruktion eines Beispiels und physikalische Interpretation

Eine Möglichkeit zum Aufstellen einer kinetischen Beziehung basiert auf einer atomistischen Betrachtung der Phasengrenzfläche. Es wird angenommen, dass die Atome unmittelbar an der Grenzfläche durch einen thermisch aktivierten Mechanismus von der einen in die andere Phase wechseln können [53]. Dabei stellen beide Phasen lokale Minima der freien Enthalpie G dar, die durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind. Es folgt eine kinetische Beziehung der Form

$$\dot{s}(t) = 2R \exp\left(-\frac{\Delta g^2 + \gamma_T^2 D^2/4}{2rk_B T \cdot \gamma_T \sigma_T}\right) \sinh\left(\frac{\Delta g(t)}{2rk_B T}\right) \quad (2.9)$$

$$\approx \frac{R}{rk_B T} \exp\left(-\frac{\gamma_T \sigma_T}{8rk_B T}\right) \Delta g(t) \quad (\text{für kleine } \Delta g) \quad (2.10)$$

wobei r die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen, R die Anklopfrequenz, γ_T die Umwandlungsdehnung, σ_T die Umwandlungsspannung und k_B die Boltzmann-Konstante darstellt. Die beiden Größen γ_T und σ_T sind in Abbildung 2.8 eingezeichnet. Wie sich zeigt, ist die Geschwindigkeit der Phasengrenzfläche $\dot{s}(t)$ für eine konstante Temperatur T monoton steigend mit der Triebkraft $\Delta g(t)$ und verschwindet für $\Delta g(t) = 0$. Daraus folgt wiederum eine ratenabhängige Hysterese der Phasenumwandlung, die im Falle des thermischen Zyklierens nur von \dot{T} und im Falle des mechanischen Zyklierens nur von $\dot{\epsilon}$ abhängt. Insbesondere verschwindet die Hysterese für kleine \dot{T} und $\dot{\epsilon}$. Ein solches Verhalten ist nicht mit der Beobachtung zu vereinbaren, dass die Hysterese in Formgedächtnislegierungen eine ratenunabhängige Komponente besitzt, die je nach chemischer Zusammensetzung bzw. Gitterparametern der beteiligten Phasen mehr oder weniger stark ausgeprägt ist [27, 57, 58].

Von Bhattacharya wurde das bislang beschriebene Modell deshalb um eine Ortsabhängigkeit der Materialparameter erweitert, wodurch z. B. die Umwandlungsdehnung zu $\gamma_T(T) = \gamma_T(T, x)$ wird [55]. Auf diese Weise soll der Einfluss von Defekten berücksichtigt werden, die lokal die Eigenschaften des Festkörpers verändern. Dabei wird angenommen, dass der mittlere Abstand der Defekte klein ist im Vergleich zur Länge des Stabs. Die kinetische Beziehung nimmt dann die Form $\dot{s}(t) = v[T(t), \sigma(t), s(t)]$ an, sodass die Geschwindigkeit der Phasengrenzfläche \dot{s} auch von ihrer Position s abhängt. Wie gezeigt

werden kann, bewegt sich die Phasengrenzfläche nun nicht mehr kontinuierlich durch den Festkörper, sobald eine Triebkraft Δg vorhanden ist. Stattdessen weist sie für $\Delta g < \Delta g_{\max}$ eine ruckartige Dynamik auf und wechselt mit steigender Triebkraft abwechselnd zwischen Stillstand und plötzlicher Bewegung. Erst ab $\Delta g \geq \Delta g_{\max}$ können alle Defekte ohne einen weiteren Anstieg in Δg überwunden werden und die Phasengrenzfläche breitet sich kontinuierlich aus. Der Wert von Δg_{\max} hängt dabei von den genauen Eigenschaften der Defekte ab und ist somit ein Materialparameter. Ein solches Modell führt außerdem zu einer ratenunabhängigen Umwandlungshysterese und beschreibt dadurch das Verhalten realer Formgedächtnislegierungen besser.

Abschließend ist zu sagen, dass mit dem hier vorgestellten kontinuumsmechanischen Modell einige interessante physikalische Phänomene untersucht werden können, wie z. B. der Einfluss von Defekten auf die Umwandlungsdynamik. Es sollte an dieser Stelle allerdings deutlich sein, dass eine vollständige Beschreibung der Kinetik martensitischer Phasenumwandlungen unter Berücksichtigung der verschiedenen Martensitvarianten und anderer kristallographischer Aspekte weit über den Möglichkeiten des Modells liegt.

2.4 Phasendiagramm des binären Ti-Ni Systems

Im weiteren Teil dieser Arbeit werden nun ausschließlich Ti-Ni basierte Legierungen behandelt. Die vorgestellten Zusammenhänge lassen sich deshalb im Allgemeinen nicht auf andere Formgedächtnislegierungen übertragen. In diesem Abschnitt wird zunächst ein Überblick darüber gegeben, wie die wichtigsten Phasen des Ti-Ni Systems in Korrelation zueinander stehen. Anschließend werden deren Kristallstrukturen vorgestellt, wobei neben Martensit und Austenit auch verschiedene Ausscheidungen diskutiert werden. Die Behandlung von Ausscheidungen ist relevant, weil sie die Umwandlungseigenschaften maßgeblich beeinflussen können [59]. Dies wird in Abschnitt 2.5 näher behandelt.

Das binäre Ti-Ni System ist vergleichsweise kompliziert; über das zugehörige Phasendiagramm wurde mehr als 30 Jahre lang kontrovers diskutiert [1]. Abbildung 2.9 zeigt eine Version nach Massalski et al. [62]. Im Original befindet sich aufgrund der Ergebnisse von Honma et al. im TiNi-Bereich bei 1090 °C einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang [63]. Dessen Existenz wurde in aktuellen Veröffentlichungen nicht bestätigt, weshalb dieser Übergang hier nicht gezeigt wird [60, 61]. Für den Formgedächtniseffekt ist derjenige Bereich des Phasendiagramms wichtig, der auf der einen Seite von Ti_2Ni und auf der anderen von TiNi_3 begrenzt wird. Bei 1310 °C erstarrt die sogenannte B2-Phase von TiNi mit einem Titan-Nickel-Verhältnis von 1:1. Die Ni-Löslichkeit nimmt mit fallender Temperatur

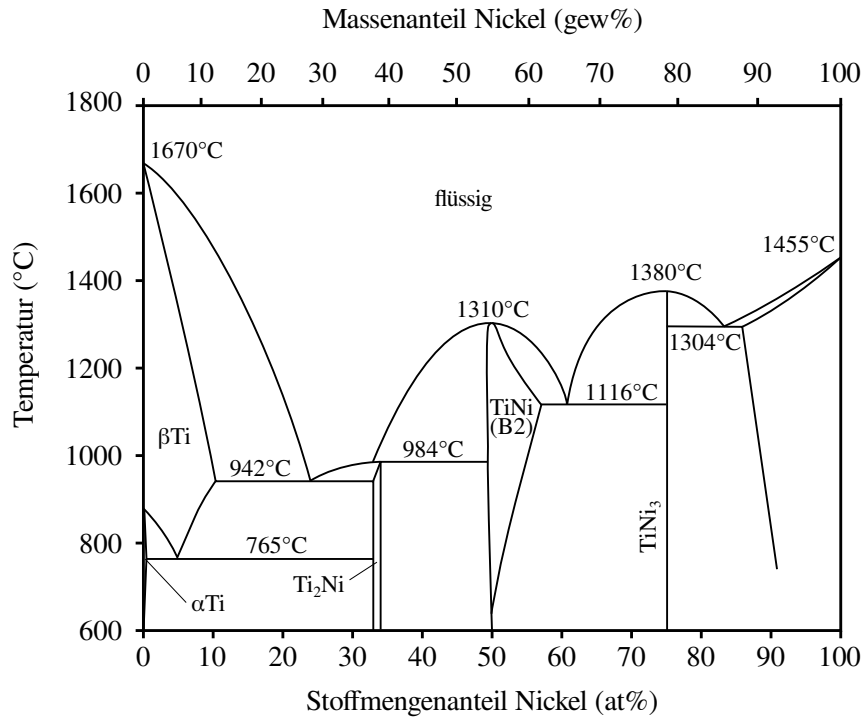


Abbildung 2.9: Dargestellt ist das Phasendiagramm des binären Ti-Ni Systems. Laut Literaturquelle befindet sich im TiNi-Bereich bei 1090 °C ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang. Dieser konnte in aktuellen Veröffentlichungen nicht bestätigt werden und wurde deshalb nicht übernommen [60,61]. Abbildung nach [62].

schnell zu und erreicht bei 1116 °C ein Maximum von 57 at.%, während die maximale Ti-Löslichkeit mit 52 at.% geringer ausfällt. Bei weiter sinkender Temperatur nehmen beide Löslichkeiten erneut ab, sodass sich TiNi unterhalb von etwa 600 °C nur mit einem Titan-Nickel-Verhältnis von 1:1 im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Wenn bezüglich TiNi von Austenit gesprochen wird, so ist damit immer die B2-Phase gemeint. Das Austenit wandelt sich beim Abkühlen aufgrund der eintretenden martensitischen Phasenumwandlung bei hinreichend tiefen Temperaturen letztendlich immer zur sogenannten B19'-Phase um. Je nach Wärmebehandlung, mechanischer Vorbelastung und ternärer Legierungselemente kann zunächst aber auch die B19-Phase oder die R-Phase entstehen [64–66]. Jede dieser drei Phasen wird als Martensit bezeichnet. Wenn von martensitischem TiNi gesprochen wird, muss demnach angegeben werden, ob es sich um die B19-, die B19'- oder die R-Phase handelt. In Abbildung 2.10 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt.

Falls überschüssiges Titan vorhanden und Diffusion möglich ist, bilden sich Ti₂Ni-Ausscheidungen. Diese besitzen die gleiche Kristallstruktur wie Ti₄Ni₂O, ein häufig vorkommendes Oxid in Ti-Ni Verbindungen [67,68]. Eine andere Quelle bezeichnet Ti₄Ni₂O

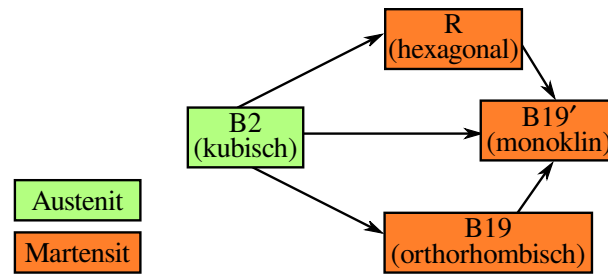
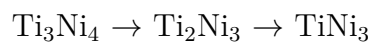


Abbildung 2.10: Verschiedene Reaktionswege beim Abkühlen von TiNi. Abbildung nach [65].

nicht als separate Phase, sondern als Ti_2Ni mit einem hohen Anteil an gelöstem Sauerstoff, wodurch sich erklären ließe, weshalb Ti_2Ni und $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ die gleiche Kristallstruktur aufweisen [69]. Aus praktischer Sicht ist letztendlich entscheidend, dass mittels Elektronenbeugung nicht zwischen diesen beiden Phasen unterschieden werden kann.

Für Zusammensetzungen mit einem Überschuss an Nickel bilden sich im Austenit TiNi_3 -Ausscheidungen. Es gibt allerdings zwei metastabile Zwischenphasen, die sich je nach Auslagerungstemperatur und -dauer vorher bilden [70]. Wird für eine kurze Zeit bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur ausgelagert, entsteht zunächst Ti_3Ni_4 . Mit zunehmender Dauer und Temperatur geht diese Phase in Ti_2Ni_3 und anschließend in TiNi_3 über:



2.4.1 B2-Phase (Austenit)

Die B2-Phase von TiNi kristallisiert in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ und gehört damit zum kubischen Kristallsystem [71, 72]. Die Struktur der B2-Phase wird gemeinhin als eher einfach betrachtet und ist seit einiger Zeit etabliert. In Abbildung 2.11a ist sie schematisch dargestellt.

Auch das Austenit von TiNiCu liegt in der B2-Phase vor und hat damit eine vergleichbare Kristallstruktur, wobei der Gitterparameter mit zunehmendem Kupferanteil allerdings leicht zunimmt, wie in Tabelle A.1 im Anhang zu sehen ist. Es wird allgemein angenommen, dass sich nur das Nickel in TiNi durch Kupfer substituieren lässt, sodass üblicherweise Legierungen der Form $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ präpariert werden [1, 73]. Tatsächlich ist es aber möglich, Titan und Nickel in gleichen Maßen durch Kupfer zu substituieren, sodass auch Legierungen der Form $\text{Ti}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Cu}_x$ weiterhin in der B2-Phase vorliegen [74]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nur Legierungen des ersten Types hergestellt, welche der Einfachheit halber mit TiNiCu bezeichnet werden.

2.4.2 B19'-Phase (Martensit)

Einer der ersten dokumentierten Versuche, die Struktur der B19'-Phase von TiNi zu identifizieren, fand im Jahr 1961 statt [75]. Heute wird allgemein akzeptiert, dass die B19'-Phase von TiNi der Raumgruppe $P2_1/m$ angehört [76, 77]. Diese Phase besitzt somit ein monoklines Kristallgitter.

In den Tabellen A.1 und A.2 im Anhang sind die Gitterparameter und Atompositionen dieser Phase zu finden. In Abbildung 2.11c ist die Struktur der B19-Phase schematisch dargestellt.

2.4.3 B19-Phase (Martensit)

Die B19-Phase von TiNi ist energetisch ungünstiger als die B19'-Phase, weshalb sie in reinem TiNi nicht vorkommt. In TiNiCu ist die B19-Phase dagegen ab etwa 7 at.% Kupfer bei Raumtemperatur stabil [57, 79, 80]. Sie besitzt die Raumgruppe $Pm\bar{m}a$ und gehört damit zum orthorhombischen Kristallsystem [81]. Einige Quellen ordnen die B19-Phase der Raumgruppe $Pm\bar{m}b$ zu, diese ist allerdings bis auf eine andere Wahl des Koordinatensystems identisch mit der Raumgruppe $Pm\bar{m}a$ [82, 83].

In den Tabellen A.1 und A.2 im Anhang sind die Gitterparameter und Atompositionen dieser Phase zu finden. In Abbildung 2.11b ist die Struktur der B19-Phase schematisch dargestellt.

2.4.4 R-Phase (Martensit)

Die Rolle der R-Phase in TiNi wurde viele Jahre lang kontrovers diskutiert [1]. Eine der ersten Beobachtungen, die korrekterweise mit der R-Phase in Zusammenhang gebracht wurde, ist das Auftreten von Überstrukturreflexen auf $1/3$ -Positionen entlang der $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen des ursprünglichen Austenits [84]. Interpretiert wurde dieses Phänomen als Ordnungs-Unordnungs-Übergang, als Phonon-Softening und als Vorstufe der eigentlichen martensitischen Umwandlung [84–86]. Mittlerweile ist allerdings etabliert, dass die Entstehung der R-Phase eine eigenständige martensitische Phasenumwandlung ist, die unabhängig von der Umwandlung zur B19'-Phase stattfindet [87].

Die Komplexität der R-Phase spiegelt sich in der wissenschaftlichen Literatur darin wieder, dass sich unterschiedlichste Aussagen über ihre eigentliche Struktur finden lassen. Aufgrund der Natur martensitischer Phasenumwandlungen ist die Raumgruppe eines

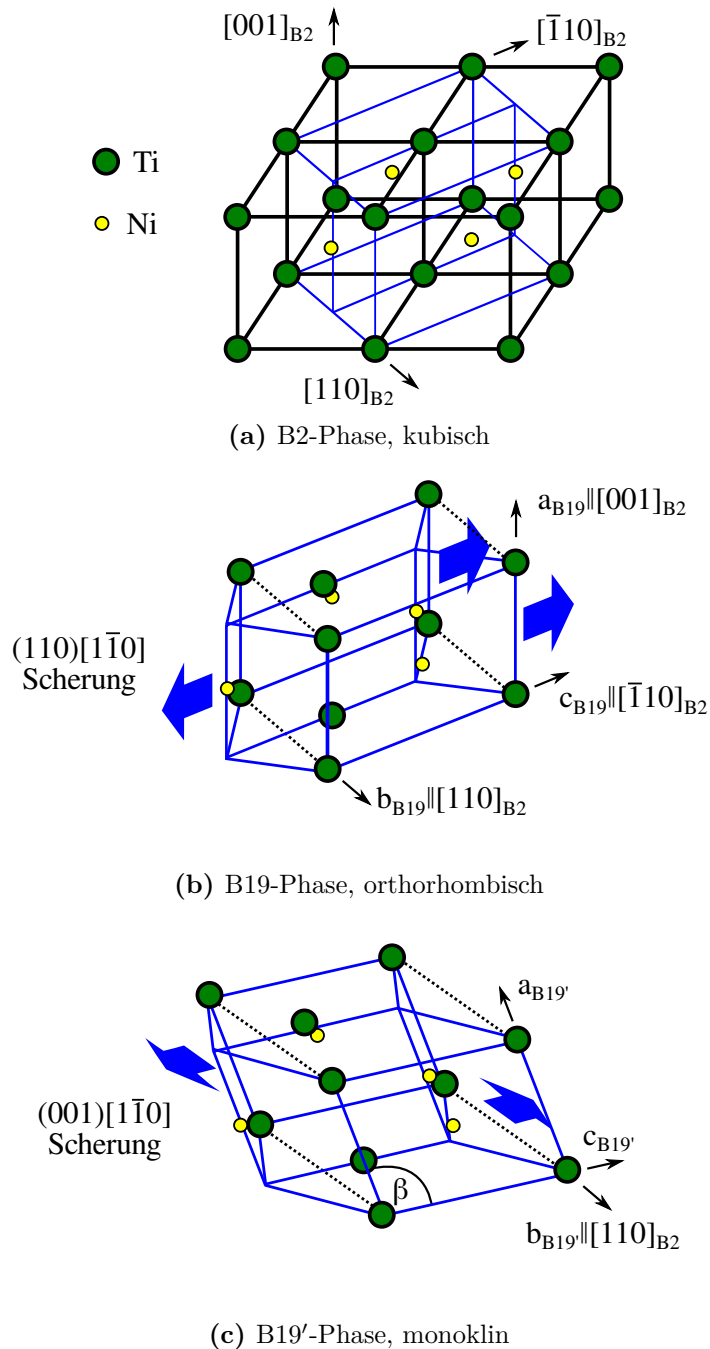


Abbildung 2.11: (a) Vier Einheitszellen der B2-Phase (schwarze Linien). Jede Einheitszelle besitzt ein kubisch innenzentriertes Ni-Atom. Die blauen Linien markieren die Position der martensitischen Einheitszelle vor der Phasenumwandlung. (b) Die Struktur der B19-Phase ergibt sich, wenn die (110)-Ebenen des ursprünglichen Austenits in $[110]$ -Richtung geschert werden. Dabei befinden sich nun zwei der vier dargestellten Ni-Atome auf Flächenmitten der neuen Einheitszelle (gestrichelte Linien). (c) Analog entsteht die Struktur der B19'-Phase, wenn anschließend die (001)-Ebenen in $[110]$ -Richtung geschert werden. Abbildung nach [78].

Martensits dabei immer eine Teilgruppe der Raumgruppe des ursprünglichen Austenits:

$$\underbrace{Pm\bar{3}m}_{\text{B2-Phase}} \supset \underbrace{P\bar{3}1m \supset P\bar{3} \supset P3}_{\text{R-Phase}} \quad (2.11)$$

Gleichung 2.11 zeigt die Raumgruppe des Austenits, $Pm\bar{3}m$, und drei weitere Raumgruppen. Für jede dieser drei Raumgruppen lassen sich Literaturquellen finden, in denen überzeugend argumentiert wird, warum die R-Phase gerade diese Raumgruppe besitzen sollte [88–90]. Aufgrund der aktuellen, systematisch erarbeiteten Ergebnisse von Khalil-Allafi et al. wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings davon ausgegangen, dass die R-Phase wohl am ehesten zur Raumgruppe $P\bar{3}$ gehört [89]. Außerdem ist gesichert, dass die R-Phase ein hexagonales Kristallgitter besitzt.

In den Tabellen A.1 und A.2 im Anhang sind die Gitterparameter und Atompositionen dieser Phase zu finden.

2.4.5 Wichtige Ausscheidungen

Es gibt viele verschiedene Ausscheidungen, die sich in TiNi und TiNiCu bilden können. An dieser Stelle sollten Ti_2Ni und Ti_3Ni_4 hervorgehoben werden, die eine kohärente Grenzfläche mit der Matrix eingehen und wichtig für die Ausbildung der R-Phase sind, wie in Abschnitt 2.5.2 noch genauer erläutert werden wird. In Tabelle A.2 im Anhang sind die Gitterparameter weiterer in TiNi vorkommender Ausscheidungen aufgeführt. Die Verbindung Ti_2Ni_3 wechselt je nach Temperatur martensitisch zwischen zwei unterschiedlichen Strukturen [91].

2.5 Einfluss von Zusammensetzung und Wärmebehandlung

Die martensitischen Phasenumwandlungen in Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen lassen sich durch viele Parameter beeinflussen. Dabei gilt, dass bei hinreichend hohen Temperaturen immer die B2-Phase und bei hinreichend niedrigen die B19'-Phase vorliegt (vgl. Abb. 2.10). Ob die R-Phase oder die B19-Phase auftritt und bei welchen Temperaturen die einzelnen Phasenumwandlungen tatsächlich stattfinden, hängt dagegen stark von Zusammensetzung und Wärmebehandlung ab.

Im Folgenden wird zunächst TiNi und anschließend TiNiCu behandelt.

2.5.1 Umwandlungstemperaturen in TiNi

Wenn von TiNi gesprochen wird, berücksichtigt dies üblicherweise auch Legierungen, die von einem 1:1 Stoffmengenverhältnis um bis zu etwa 2 at.% abweichen. Abbildung 2.12 zeigt die Martensit-Starttemperatur M_s in Abhängigkeit vom Nickelgehalt und bezieht sich auf TiNi mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, wobei jede Legierung in einem Lichtbogenofen hergestellt, für 24 h bei 1223 K ausgelagert und anschließend in Wasser abgeschreckt wurde [69]. Die Phasenumwandlungstemperaturen von TiNi sollten immer im Kontext der gewählten Wärmebehandlung diskutiert werden. Dies liegt daran, dass sich je nach Wärmebehandlung Ni-reiche Ausscheidungen ausbilden können, welche wiederum einen starken Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen und die auftretenden Phasen haben [92–95]. Abbildung 2.12 bezieht sich aufgrund der gewählten Wärmebehandlung auf sehr homogene Legierungen, wobei insbesondere das Abschrecken in Wasser ein wichtiger Schritt ist, um die Bildung von Ni-reichen Ausscheidungen zu unterdrücken [69]. So hergestelltes TiNi zeichnet sich durch die direkte Umwandlung der B2-Phase zur B19'-Phase aus; die R-Phase tritt nicht auf (vgl. Abb. 2.10). Abbildung 2.12 kann demnach als Referenzkurve verstanden werden, die die Martensit-Starttemperatur von TiNi für den Fall einer möglichst homogenen Legierung darstellt. Abweichungen lassen sich auf eine kompliziertere Mikrostruktur aufgrund einer anderen thermischen oder mechanischen Behandlung zurückführen. Andere Quellen berichten von einem ähnlichen Verlauf [96].

Die dargestellte Abhängigkeit der Martensit-Starttemperatur M_s vom Nickelgehalt lässt sich verstehen, indem das Phasendiagramm des binären Ti-Ni Systems berücksichtigt wird (vgl. Abb. 2.9). Bei Temperaturen unterhalb von etwa 500 °C liegt TiNi als

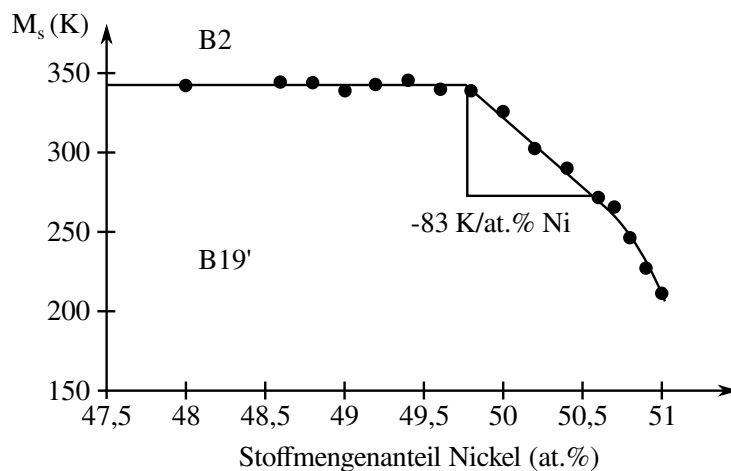


Abbildung 2.12: Die Martensit-Starttemperatur M_s von TiNi in Abhängigkeit vom Nickelgehalt. Abbildung nach [69].

reine Strichphase mit der Zusammensetzung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ vor, überschüssiges Titan bzw. Nickel führt im thermodynamischen Gleichgewicht zur Ausbildung von Ti-reichen (Ti_2Ni) bzw. Ni-reichen (TiNi_3) Ausscheidungen. Entscheidend ist nun die unterschiedliche Löslichkeit von Titan bzw. Nickel bei hohen Temperaturen. Nickel lässt sich bei steigenden Temperaturen zunehmend besser in TiNi lösen und erreicht bei 1117°C ein Maximum von etwa 57 atom%. Die Löslichkeit von Titan weicht dagegen auch bei hohen Temperaturen kaum von 50 at.% ab. Wenn eine Ni-reiche TiNi Legierung bei hohen Temperaturen ausgelagert und anschließend in Wasser abgeschreckt wird, führt dies zur Unterdrückung der Ausbildung von Ni-reichen Ausscheidungen und damit zu mit Nickel übersättigtem TiNi. Diese Abweichung von der optimalen Zusammensetzung hat eine Abnahme von M_s zur Folge, die mit 83 K/at.% Ni zunächst linear und ab etwa 50,7 at.% Ni sogar schneller als linear verläuft [69]. Letzteres liegt an dem zunehmenden magnetischen Beitrag von Nickel [96]. Wird dagegen eine Ti-reiche TiNi Legierung bei hohen Temperaturen ausgelagert, bilden sich Ti-reiche Ausscheidungen innerhalb einer $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ Matrix. Ein zunehmender Titangehalt führt deshalb, trotz des Abschreckens mit Wasser, nur zu einer höheren Dichte von Ti-reichen Ausscheidungen innerhalb der $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ Matrix, nicht aber zu einer Änderung von M_s .

Bleibt zu klären, warum M_s bereits ab etwa 49,7 at.% Nickel abnimmt. Der Grund hierfür ist im Material vorhandener Sauerstoff, der mit Titan die Verbindung $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ eingeht, dadurch den Nickelanteil in der umgebenden Matrix erhöht und somit die Martensit-Starttemperatur M_s verringert [69,97]. Im Falle von Ti-reichem TiNi befinden sich dagegen Ti_2Ni -Ausscheidungen in der Matrix und nehmen den Sauerstoff auf, wodurch eine Änderung der Zusammensetzung der $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ Matrix verhindert wird.

2.5.2 Auftreten der R-Phase

Die R-Phase ist eine martensitische Phase, die vor der Umwandlung zur B19'-Phase auftreten kann. Sie lässt sich durch Kaltumformung mit anschließender Wärmebehandlung [98,99] oder durch Auslagern von Ni- bzw. Ti-reichem TiNi bei niedrigen Temperaturen erzeugen [92,99–102]. In beiden Fällen wird die Keimbildung der R-Phase durch innere mechanische Spannungen begünstigt, die bei der Kaltumformung durch eine hohe Versetzungsdichte [99] und beim Auslagern durch kohärente Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen [64,98,100] bzw. kohärente Ti_2Ni -Ausscheidungen [101,102] entstehen. Der Einfluss der Ausscheidungen ist sehr komplex, da sich je nach Wärmebehandlung eine andere Mikrostruktur und damit ein anderes Umwandlungsverhalten ergibt [102]. Außerdem ist Ti_3Ni_4 metastabil

und wandelt sich bei den richtigen Bedingungen zunächst in Ti_2Ni_3 und anschließend in TiNi_3 um [70], wodurch ein genaues Einstellen der Umwandlungstemperaturen bei vorhandener R-Phase sehr anspruchsvoll wird. Aus praktischen Gründen ist es deshalb oft wünschenswert, die Bildung der R-Phase zu unterdrücken, indem TiNi ohne Kaltumformung bei hohen Temperaturen ausgelagert und anschließend in Wasser abgeschreckt wird.

2.5.3 Kupfer als ternäres Legierungselement

Neben TiNi wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch Verbindungen des Typs $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$, kurz TiNiCu, hergestellt und untersucht. Kupfer substituiert dabei Nickel und befindet sich somit auf den gleichen Atompositionen (s. Abschnitt 2.4.3). Es ist eines der wichtigsten ternären Legierungselemente für Ti-Ni basierte Formgedächtnismaterialien und beeinflusst das Umwandlungsverhalten maßgeblich.

2.5.3.1 Umwandlungstemperaturen in TiNiCu

Abbildung 2.13 zeigt die Martensit-Starttemperatur M_s von TiNiCu in Abhängigkeit vom Kupfergehalt [80]. Andere Veröffentlichungen berichten von einem ähnlichen Verlauf [58,73]. Der Einfluss der Wärmebehandlung auf das Umwandlungsverhalten ist dabei nicht so stark wie bei TiNi, da die R-Phase ab einem Kupferanteil von etwa 4 at.% unabhängig von der Auslagerungstemperatur nicht mehr beobachtet wird [73, 103]. Die wichtigste Erkenntnis aus Abbildung 2.13 ist deshalb der Wechsel des Umwandlungsverhalten von $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}'$ zu $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19} \leftrightarrow \text{B19}'$ bei etwa 7 at.% Kupfer.

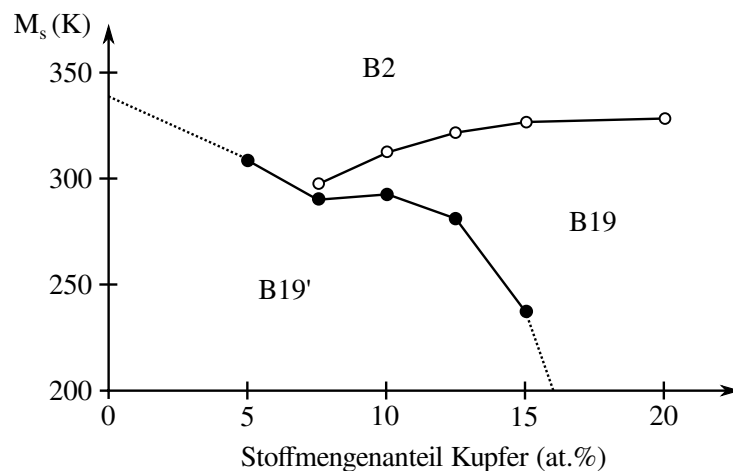


Abbildung 2.13: Die Martensit-Starttemperatur M_s von TiNiCu in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Abbildung nach [80].

2.5.3.2 Umwandlungshysterese in TiNiCu

Die Umwandlungshysterese beschreibt die Differenz der Umwandlungstemperaturen für Hin- und Rückumwandlung und wurde bereits in Abschnitt 2.1 definiert. In TiNiCu führt Kupfer bis zu einem Anteil von 10 at.% zunächst zu einer deutlichen Abnahme der Hysterese. Für weitere zunehmende Kupferanteile lassen sich in der Literatur unterschiedliche Verläufe finden. Es wurden sowohl eine fortschreitende Abnahme [80], ein erneuter Anstieg [73], als auch eine konstant bleibende Hysterese beobachtet [57,58]. In der Veröffentlichung von Cui et al., die auch Legierungen mit einem von 50 at.% abweichenden Titananteil berücksichtigt, wird von einem Minimum der Umwandlungshysterese für $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{33}\text{Cu}_{12}$ berichtet. Dieses Minimum wird von $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ nicht exakt durchlaufen, sodass der anschließende leichte Anstieg in der Hysterese kaum messbar ist [27]. Widersprüchliche Literaturangaben lassen sich deshalb am ehesten durch unterschiedliche Parameter der Probenherstellung erklären. Abbildung 2.14 zeigt einen Überblick über die verschiedenen Ergebnisse zur Umwandlungshysterese.

Aus praktischer Sicht entscheidend ist die initiale Abnahme der Hysterese für einen Kupfergehalt bis etwa 10 at.%. Sie lässt sich durch eine Zunahme der kristallographischen Kompatibilität zwischen Austenit und Martensit erklären, die zu einer Abnahme der zur Phasenumwandlung nötigen Triebkraft ΔG und damit zu einer geringeren Hysterese führt [27]. Diese Zunahme der kristallographischen Kompatibilität aufgrund eines steigenden Kupfergehalts wird im nächsten Abschnitt eine größere Rolle spielen.

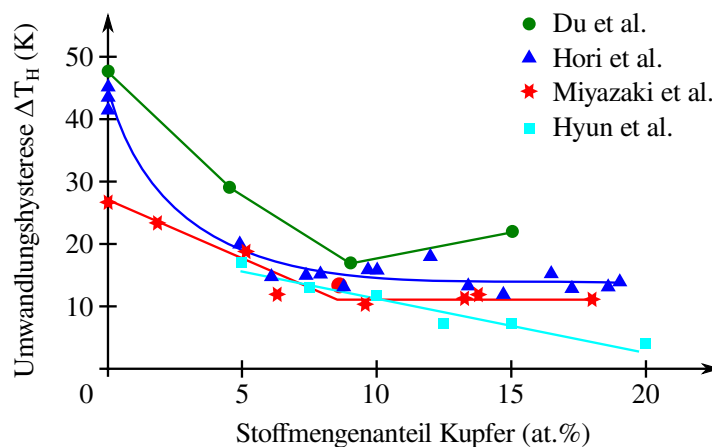


Abbildung 2.14: Die Umwandlungshysterese ΔT_H von TiNiCu in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Abbildung nach [57, 58, 73, 80].

2.6 Umwandlungsermüdung

Der Einsatz einer Formgedächtnislegierung als Aktor wird sowohl durch strukturelle Ermüdung (*structural fatigue*) als auch durch funktionelle Ermüdung (*functional fatigue*) limitiert [16]. Deshalb besteht ein großes Interesse daran, die Resistenz von Formgedächtnislegierungen gegen Ermüdung zu erhöhen, um breitere Anwendungsgebiete möglich zu machen.

Die strukturelle Ermüdung beschreibt das mechanische Versagen von Werkstoffen nach hinreichend langer zyklischer Belastung. Wie für viele Materialien üblich, wird auch im Falle von Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen die Zyklenzahl bis zum mechanischen Versagen unter konstanter Dehnung [104, 105] oder konstanter Spannung [106, 107] gemessen. Die strukturelle Ermüdung wird durch viele Parameter beeinflusst, wie z. B. Wärmebehandlung [17, 108], Temperatur [104, 105, 109], Zusammensetzung [105] oder Vollständigkeit der martensitischen Phasenumwandlung [17]. Die Lebensdauer nimmt mit abnehmender Temperatur [104, 105, 109] und abnehmender mechanischer Spannung oder Dehnung zu [16, 104, 107, 110].

Anders als die strukturelle Ermüdung ist die funktionelle Ermüdung eine Eigenschaft speziell von Formgedächtnismaterialien. Sie beschreibt die graduelle Abnahme der funktionellen Eigenschaften während des thermischen oder mechanischen Zyklierens [16], wobei insbesondere Änderungen der Umwandlungstemperaturen von Bedeutung sind. Die funktionelle Ermüdung, oft auch Umwandlungsermüdung (*transformation fatigue*) genannt, ist Thema dieses Abschnitts.

2.6.1 Kristallographische Kompatibilität und Hysterese

Es gibt eine wichtige Theorie, aufgestellt von Ball und James, die einen Zusammenhang zwischen der Hysterese und den Gitterparametern von Formgedächtnislegierungen herstellt [111, 112]. Das grundlegende Prinzip beruht auf der Idee, dass eine zunehmende kristallographische Kompatibilität zwischen Austenit und Martensit zu einer geringeren Hysterese führt. Wie hoch die kristallographische Kompatibilität ist, lässt sich über die Hauptdehnungen λ_i abschätzen, die bereits in Abschnitt 2.2.1 eingeführt wurden. Dort wurde gezeigt, dass eine dehnungsfreie Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit nur dann möglich ist, wenn eine der Hauptdehnungen λ_i den Wert 1 annimmt. Die Hauptdehnungen sind die Eigenwerte der Dehnungsmatrix T_j , welche das Kristallgitter des Austenits in das der j -ten Martensitvariante überführt, wobei jede Dehnungsmatrix T_j die gleichen drei Hauptdehnungen λ_i aufweist. Es hat sich gezeigt, dass diese Bedingung in

der Praxis so gut wie nie erfüllt ist, wodurch es zur typischen Zwillingsbildung kommt. Nach Ball und James ist die Umwandlungshysterese einer Formgedächtnislegierung dann am kleinsten, wenn die zwei Bedingungen

$$\det T_j = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \quad \text{und} \quad \lambda_2 = 1$$

erfüllt sind [111,112]. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit bezeichnet λ_2 dabei diejenige Hauptdehnung, die am ehesten einen Wert von 1 annimmt.

Die erste Bedingung, $\det T_j = 1$, fordert, dass mit der martensitischen Phasenumwandlung keine Volumenänderung einhergeht. Eine Volumenänderung würde dazu führen, dass beim Wachsen eines Martensit- bzw. Austenitkeims innerhalb der Austenit- bzw. Martensitmatrix elastische Dehnungsenergie aufgebracht werden müsste. Als Folge wäre eine zusätzliche Triebkraft ΔG zur Phasenumwandlung nötig, was wiederum einem Anstieg der Hysterese mit sich brächte. Die zweite Bedingung besagt, dass die kristallographische Kompatibilität zwischen Austenit und Martensit möglichst hoch sein sollte. Für $\lambda_2 = 1$ kann sich das Austenit ohne zusätzliche Dehnungsenergie in eine einzelne Martensitvariante umwandeln. Für $\lambda_2 \neq 1$ ist Zwillingsbildung notwendig, damit die Phasengrenzfläche im Mittel dehnungsfrei sein kann (vgl. Abschnitt 2.2.1). In diesem Falle muss Grenzflächenenergie der Zwillinge und ein Restbetrag Dehnungsenergie aufgebracht werden, wodurch erneut eine zusätzliche Triebkraft ΔG zur Phasenumwandlung benötigt wird und sich die Hysterese vergrößert.

Der Zusammenhang zwischen λ_2 und der Hysterese wurde experimentell bestätigt, die Forderung nach $\det T_j = 1$ scheint dagegen weniger wichtig zu sein [25, 27]. Daraus folgt, dass die Hysterese einer Formgedächtnislegierung sich aus der kristallographischen Kompatibilität zwischen Austenit und Martensit ergibt, wobei die Kompatibilität umso größer ist, je näher λ_2 am Wert 1 ist. Da sich die Hauptdehnungen λ_i unmittelbar aus den Gitterkonstanten berechnen lassen, kann die Hysterese einer Formgedächtnislegierung demnach bereits bei der Wahl der Zusammensetzung eingestellt werden. Sie ist ein Maß für diejenige Energie, die während der Phasenumwandlung durch Erzeugung von Defekten, der Ausbildung von permanenter Dehnung und anderen irreversiblen Prozessen dissipiert wird [25–27]. Solche irreversiblen Prozesse sind wiederum die Ursache der Umwandlungsermüdung, welche deshalb, genau wie die Hysterese, durch Verbessern der kristallographischen Kompatibilität verringert werden kann. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Kompatibilität stellt das Zulegieren von Kupfer dar, wodurch nachweislich sowohl die Hysterese als auch die Umwandlungsermüdung deutlich abnehmen [25–27].

2.6.2 Auswirkungen auf Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten

Die Umwandlungsermüdung führt in Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen während thermomechanischen Zyklierens unter anderem zu einer kumulativ zunehmenden irreversiblen Dehnung [16–19]. Die erzeugte mechanische Spannung eines TiNi-Drahts unter konstanter Dehnung kann dadurch z. B. nach 2000 Zyklen um bis zu 50% abnehmen [23]. Änderungen der Umwandlungstemperaturen und der Umwandlungswärme während des thermischen Zyklierens werden auch oft beobachtet [20–23].

Bezogen auf die Mikrostruktur lassen sich Änderungen der Umwandlungstemperaturen mit dem Konzept der Martensitunterdrückung und -stabilisierung erklären (Abb. 2.15). Ersteres bezieht sich auf eine Abnahme der Umwandlungstemperaturen während des thermischen Zyklierens, was üblicherweise mit Versetzungen erklärt wird, die beim Zyklieren entstehen und die Martensitbildung erschweren [20–22]. Martensitstabilisierung beschreibt dagegen das Phänomen zunehmender Umwandlungstemperaturen und ist hauptsächlich als Folge von plastischer Verformung zu beobachten, wobei innere mechanische Spannungen aufgrund einer steigenden Versetzungsdichte als Ursache vermutet werden [21,113,114]. Allerdings kann auch thermisches Zyklieren zu stabilisiertem Martensit und steigenden Umwandlungstemperaturen führen [25,115,116]. Zum Beispiel haben Grossmann et al. einen Anstieg der Martensit-Starttemperatur M_s von TiNi während thermomechanischen Zyklierens gemessen und geschlussfolgert, dass Versetzungen die Bildung von Martensit fördern [25]. Außerdem haben Favier et al. nachgewiesen, dass stabilisiertes Martensit bis 300 °C über der vermeintlichen Austenit-Endtemperatur A_f bestehen bleiben kann und gezeigt, dass der so abnehmende Anteil des sich umwandelnden Volumens insgesamt zu einer Abnahme der Umwandlungstemperaturen und -wärmen führt. Abnehmende Umwandlungstemperaturen schließen das Vorhandensein von stabilisiertem Martensit damit nicht aus.

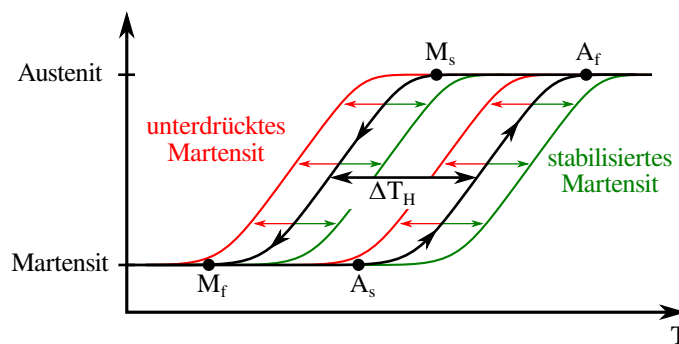


Abbildung 2.15: Skizze zur Erläuterung von Martensitunterdrückung und -stabilisierung.

Der Zusammenhang zwischen funktionellen Parametern und mikrostrukturellen Änderungen während des Zyklierens ist offensichtlich nicht verstanden. Eine steigende Anzahl von in-situ Studien untermauert das Bedürfnis nach direkteren Untersuchungsmöglichkeiten. Zum Beispiel konnten Simon et al. die Vervielfältigung von Versetzungen in einem TiNi-Einkristall während eines einzelnen thermischen Zyklus mit Hilfe von in-situ TEM nachweisen [117]. Von Jones et al. wurde die mikrostrukturelle Entwicklung von TiNi während der ersten 20 thermischen Zyklen mit in-situ Synchrotronbeugung untersucht [118]. Dabei wurden sowohl eine kontinuierliche Änderung der Textur als auch die Entstehung von spannungsstabilisiertem Martensit beobachtet.

2.7 Einfluss des TEM-Elektronenstrahls

Immer, wenn im TEM ein in-situ Experiment durchgeführt wird, ist die Frage nach dem Einfluss des Elektronenstrahls von entscheidender Bedeutung für die Interpretation und Verlässlichkeit der Ergebnisse. Im Falle von Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen lassen sich in der Literatur hauptsächlich Veröffentlichungen finden, die die Wirkung von hochenergetischen Elektronen mit Energien im Bereich von 1-2 MeV behandeln [119–124]. Der Einfluss von Elektronen mit Energien von einigen hundert keV wird dagegen seltener untersucht [125]. Die in der Literatur beschriebenen Beobachtungen sind außerdem nicht hinreichend gesichert, um allgemeine Aussagen treffen zu können.

Konsens herrscht allerdings über das grundlegende Verhalten von Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen unter Elektronenbestrahlung. Nach einer gewissen Zeit führt ein hinreichend hochenergetischer Elektronenstrahl dazu, dass das Martensit zunächst in Austenit umgewandelt und anschließend amorphisiert wird [119, 122]. Einige Autoren berichten auch nur von einer Amorphisierung bzw. einer Umwandlung des Martensits zu Austenit, ohne eine Aussage über den jeweils anderen Schritt zu treffen [124, 125]. Nach Matsukawa et al. ist sowohl die Umwandlung zu Austenit mit anschließender Amorphisierung als auch die direkte Amorphisierung des Martensits möglich [119]. Außerdem wird die strahlinduzierte Phasenumwandlung zu Austenit im Allgemeinen nicht einer Erwärmung der Probe, sondern vom Elektronenstrahl erzeugten Defekten zugeordnet [120, 125].

Nicht völlig geklärt ist dagegen der Einfluss verschiedener Parameter, wie z. B. Zusammensetzung der Legierung, Elektronenenergie oder Temperatur. So soll ein abnehmender Nickelanteil die Amorphisierung sowohl erschweren [119] als auch vereinfachen [124]. In beiden Fällen wurde TiNi mit einem Nickelanteil von 50–51 at.% untersucht. Außerdem wurde bei sinkender Temperatur eine Abnahme der für die Amorphisierung nötigen

Elektronendosis beobachtet und geschlussfolgert, dass eine Diffusion der strahlinduzierten Defekte die Amorphisierung hinauszögert [122]. Andere Autoren haben den Einfluss verschiedener Elektronenenergien untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass Elektronen mit einer Energie von mindestens 350 keV benötigt werden, um die Umwandlung von Martensit zu Austenit auszulösen [125]. Des Weiteren scheint sogar die Art und Weise, wie ansonsten identische Proben nach gleicher Wärmebehandlung abgeschreckt werden, den Einfluss des Elektronenstrahls zu verändern. So hat sich gezeigt, dass in Stickstoff abgeschreckte Proben resistenter gegenüber der Amorphisierung als in Wasser abgeschreckte Proben sind [124].

Die beschriebenen Abhängigkeiten müssen mit Vorsicht behandelt werden, da sie entweder nur Einzelfälle sind oder sich untereinander sogar widersprechen. Aufgrund des komplizierten Wechselspiels zwischen Mikrostruktur, Wärmebehandlung, Zusammensetzung und Umwandlungsverhalten lässt sich der Einfluss des Elektronenstrahls in Abhängigkeit von diesen Parametern nur schwer bestimmen. Ausgehend von der aktuellen Literatur kann abschließend deshalb nur gesagt werden, dass Ti-Ni basierte Formgedächtnismaterialien durch einen hinreichend hochenergetischen Elektronenstrahl amorphisiert werden, wobei eine strahlinduzierten Umwandlung des Martensits zu Austenit vorher stattfinden kann. Über Details lässt der aktuelle Wissensstand keine Aussagen zu, sodass der Einfluss eines TEM-Elektronenstrahls für jeden Einzelfall geprüft werden muss.

2.8 Einfluss der Probendicke

Neben dem TEM-Elektronenstrahl ist die geringe Dicke von TEM-Proben eine weitere Rahmenbedingung, die bei der Interpretation der eigenen Experimente berücksichtigt werden muss. In der Literatur ist eine Dickenabhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen bekannt, allerdings herrscht Uneinigkeit über den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismus. Von einigen Autoren wird eine Änderung der chemischen Zusammensetzung als Grund dafür angesehen, warum die Umwandlungstemperaturen von mit Sputterdeposition hergestellten dünnen Schichten bei Schichtdicken unterhalb von 0,5–1 μm deutlich abnehmen [13, 14, 126]. König et al. haben bei einer Schichtdicke von weniger als 100 nm zusätzlich einen erneuten Anstieg der Umwandlungstemperaturen gemessen und vermuten als Ursache den zunehmenden Einfluss von mechanischen Spannungen an der Grenzfläche zum Substrat [13]. Die abnehmenden Umwandlungstemperaturen sollen dagegen sowohl bei TiNi [14, 126] als auch bei TiNiCu [13] aus der im Verhältnis zur Schichtdicke zunehmend einflussreicheren na-

türlichen Oxidschicht resultieren. Es wird argumentiert, dass die natürliche TiO_2 -Schicht dem umgebenden Material Titan entzieht, wodurch sich die chemische Zusammensetzung der Formgedächtnislegierung verändert und in Folge die Umwandlungstemperaturen nahe der Probenoberfläche sinken. Diffusion an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht wird ein ähnlicher Effekt zugeschrieben.

Andere Autoren vermuten, dass eine abnehmende Korngröße die Martensitbildung unterdrücken kann, weil Dehnungs- und Grenzflächenenergien zunehmend stärker ins Gewicht fallen [127, 128]. So wird erklärt, warum bei polykristallinen TEM-Proben Körner mit einer Größe unterhalb von 60–100 nm weiterhin als Austenit vorliegen, obwohl sich größere bereits in Martensit umgewandelt haben. Wan et al. geben eine ähnliche Begründung, um sinkende Umwandlungstemperaturen in mit Sputterdeposition hergestellten dünnen TiNi-Schichten zu erklären [15]. Ihr Argument ist, dass Probenoberfläche und Grenzfläche zum Substrat die zur Zwillingsbildung nötigen Gitterdehnungen hemmen, sodass eine abnehmende Schichtdicke zu einer Unterdrückung der Martensitbildung führt. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass die genaue Formulierung eher vage ist und eine gewisse Interpretationsfreiheit lässt. Eine weitere Erklärung stammt von Santamarta et al., die Grenzflächen zwischen dem Austenit und amorphen Phasen eine niedrigere Energie als im Falle des Martensits zuordnen [129]. Somit würde der mit abnehmender Probendicke steigende Einfluss der amorphen Oxidschicht zu einer Stabilisierung des Austenits führen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass eine abnehmende Probendicke bei Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen in der Literatur mit abnehmenden Umwandlungstemperaturen in Verbindung gebracht wird, wobei es viele unterschiedliche und sich teilweise widersprechende Erklärungsansätze gibt.

3 Methoden und Materialien

Im Folgenden geht es zunächst um Herstellung und Temperaturbehandlung der untersuchten Formgedächtnislegierungen. Anschließend werden die eingesetzten experimentellen Methoden erläutert, wobei der Schwerpunkt auf der Transmissionselektronenmikroskopie und den verschiedenen in-situ Techniken liegt.

3.1 Untersuchte Formgedächtnislegierungen

Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Formgedächtnislegierungen. Zwei Legierungen wurden kommerziell erworben und zwei eigens hergestellt. Außerdem wurde jede Legierung sowohl im Ursprungszustand als auch nach einer Wärmebehandlung untersucht, wodurch sich insgesamt acht verschiedene Proben ergeben. Im Falle der kommerziell erworbenen Legierungen bedeutet unbehandelt, dass die Proben im Zustand nach der unbekanntem und vom Hersteller durchgeführten Wärmebehandlung belassen wurden. Außerdem ist die exakte Zusammensetzung der erworbenen Proben, trotz Anfrage beim Hersteller, nicht bekannt. Wie in Tabelle 3.1 zu sehen ist, wurden die Proben zur eindeutigen Bezeichnung durchnummeriert. Dies wird im Weiteren so beibehalten.

Das Präparieren und Charakterisieren der verschiedenen Formgedächtnislegierungen wurde nicht aus reinem Selbstzweck, sondern speziell im Hinblick auf die geplanten TEM in-situ Experimente durchgeführt, weswegen die Proben bestimmte Bedingungen zu er-

Tabelle 3.1: Übersicht der wichtigsten im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Formgedächtnislegierungen. Die Proben 3, 4, 7, 8 basieren auf eigens hergestellten, die anderen auf kommerziell erworbenen Legierungen. Die angegebenen chemischen Zusammensetzungen beruhen auf den eingewogenen Massen der einzelnen Komponenten.

| Probentyp | erworben | | hergestellt | |
|----------------|---------------------|-----------------------|--|---|
| unbehandelt | TiNi ⁽¹⁾ | TiNiCu ⁽²⁾ | Ti ₅₁ Ni ₄₉ ⁽³⁾ | Ti ₅₀ Ni ₃₀ Cu ₂₀ ⁽⁴⁾ |
| 800 °C für 2 h | TiNi ⁽⁵⁾ | TiNiCu ⁽⁶⁾ | Ti ₅₁ Ni ₄₉ ⁽⁷⁾ | Ti ₅₀ Ni ₃₀ Cu ₂₀ ⁽⁸⁾ |

füllen hatten. Zum einen ist entscheidend, dass die Phasenumwandlungstemperaturen über Raumtemperatur liegen, damit die martensitische Phasenumwandlung mit Hilfe der verschiedenen in-situ Heizmethoden untersucht werden kann. Außerdem sollte die Mikrostruktur aller Proben hinreichend große Körner aufweisen, damit mikrostrukturelle Änderungen während der Phasenumwandlung einfacher zu beobachten sind.

3.1.1 Herstellung von eigenen Formgedächtnislegierungen

Die zwei Formgedächtnislegierungen $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(2)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ wurden mit Hilfe eines Lichtbogenofens hergestellt. Dabei stellt die Zusammensetzung sicher, dass die Phasenumwandlung oberhalb der Raumtemperatur stattfindet (vgl. Abschnitt 2.5). Titan (Reinheit 99,999%), Nickel (Reinheit 99,9%) und Kupfer (Reinheit 99,999%) mit einer jeweiligen Gesamtmasse von 5 g wurden 5 mal in einer Argonatmosphäre aufgeschmolzen, um eine möglichst gute Durchmischung zu erzielen. Da es keine messbare Gewichtsänderung gab, wird angenommen, dass es nicht zu Oxidationsprozessen oder teilweisem Verdampfen der einzelnen Komponenten gekommen ist. Die angegebenen chemischen Zusammensetzungen in Tabelle 3.1 beruhen auf den eingewogenen Massen der einzelnen Komponenten.

3.1.2 Kommerzielle Formgedächtnislegierungen von Flexmet

Von der belgischen Firma Flexmet BVBA wurden sowohl ein Ti-Ni als auch ein Ti-Ni-Cu Formgedächtnisdraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm bzw. 0,12 mm erworben. Laut Hersteller besitzen beide Drähte Umwandlungstemperaturen von etwa 60 °C. Tatsächlich lässt sich der Formgedächtniseffekt leicht makroskopisch nachweisen, indem ein verbogenes Drahtstück mit kochendem Wasser übergossen wird, wodurch es wieder in die ursprüngliche Form zurückkehrt.

3.1.3 Temperaturbehandlung

Die Proben 5 bis 8 wurden für 2 h bei 800 °C in einem Rohrofen ausgelagert und währenddessen mit Formiergas umspült. Anschließend wurde jede Probe innerhalb von etwa einer Sekunde abgeschreckt, indem sie direkt aus dem Rohrofen in ein darunterliegendes und mit Eiswasser gefülltes Becherglas fallen gelassen wurde.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*, SEM) beruht auf dem Abrastern der Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Wie bei den meisten Elektronenmikroskopen muss sich der Probenbereich hierzu unter Hochvakuum befinden. Zur Bilderzeugung werden je nach Einstellung des Detektors die im Material entstehenden Sekundärelektronen oder die rückgestreuten Primärelektronen verwendet. Letztere ermöglichen zusätzlich zu dem Topografiekontrast der Sekundärelektronen einen Atomzahlkontrast, mit dem sich chemische Inhomogenitäten der Probenoberfläche abbilden lassen. Moderne SEMs verfügen oft noch über weitere Detektoren, mit denen z.B. energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Elektronenrückstreubeugung (EBSD) oder Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) möglich sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde das im FIB (s. u.) integrierte SEM verwendet. Je nach Einstellung liegt die Beschleunigungsspannung zwischen 1 kV und 30 kV und der Elektronenstrom zwischen 14 pA und 37 nA. Die maximale Auflösung beträgt 1 nm.

3.3 Focused Ion Beam (FIB)

Ähnlich der Funktionsweise eines SEMs ist das Abbilden einer Probenoberfläche auch durch Abrastern mit einem fokussierten Ionenstrahl (*focused ion beam*, FIB) möglich. Der eigentliche Einsatz eines FIB ist allerdings die gezielte Oberflächenbearbeitung, wobei Material sowohl ab- als auch aufgetragen werden kann. Beim Auftreffen eines Ions auf die Probe finden verschiedene Prozesse statt, die unter anderem dazu führen, dass sich Atome aus der Probe lösen [130]. Das Auftragen von Material findet dagegen mit Hilfe von in die Probenkammer eingelassenen Prozessgasen statt, die sich sowohl vom Elektronen- als auch vom Ionenstrahl in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil spalten lassen, woraufhin an der bestrahlten Probenoberfläche Material abgeschieden wird.

Verwendet wurde ein FIB vom Typ Nova 600 NanoLab der Firma FEI, welches auf einem Galliumionenstrahl basiert und eine Auflösung von 7 nm erreicht. Je nach Einstellung liegt die Beschleunigungsspannung der Galliumionen zwischen 5 kV und 30 kV und der Ionenstrom zwischen 0,15 pA und 20 nA. Ein integriertes SEM ermöglicht das Abbilden der Probenoberfläche ohne unerwünschte Kontamination durch Gallium. Außerdem verfügt das FIB über einen Mikromanipulator von Omniprobe, der für den Transfer von mikroskopischen Proben eingesetzt wird.

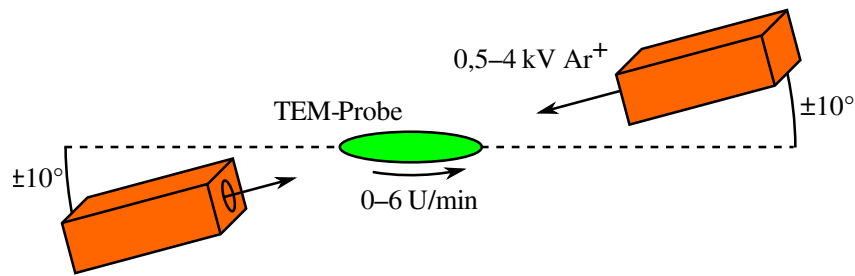


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer PIPS.

3.4 Precision Ion Polishing System (PIPS)

Eine PIPS (*precision ion polishing system*) ist ein Gerät der Firma Gatan und dient zum Herstellen von TEM-Proben mittels der Ionendünnung. Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch skizziert. Zwei Ionenquellen bestrahlen die sich drehende Probe unter einem Winkel von $\pm 10^\circ$ mit Argonionen, die üblicherweise eine Energie von 0,5–4 kV besitzen. Der Ionenstrahl ist dabei unfokussierter als beim FIB und trägt Material über einen Bereich von einigen Millimetern ab. Um konventionelle TEM-Proben herstellen zu können, werden als Ausgangsmaterial dünne Scheiben mit einer Dicke von weniger als 100 μm und einem Durchmesser von höchstens 3 mm benötigt. Eine solche Scheibe wird in der PIPS so lange bestrahlt, bis in der Mitte ein Loch mit TEM-transparentem Rand entsteht. Außerdem lassen sich bereits vorhandene TEM-Proben reinigen oder nachdünnen.

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Der Strahlengang eines TEM entspricht dem eines klassischen Lichtmikroskops. Beide Mikroskoptypen basieren somit auf dem Durchstrahlen der Probe. Der entscheidende Unterschied ist, dass in einem TEM Elektronen statt Photonen verwendet werden. Das theoretische Auflösungsvermögen ist invers proportional zur Wellenlänge des abbildenden Mediums, sodass sich mit einem TEM und typischen Beschleunigungsspannungen von einigen 100 kV Vergrößerungen erreichen lassen, die deutlich über denen von Lichtmikroskopen liegen. Als Nachteil ergibt sich eine aufwendigere Probenpräparation, da TEM-Proben zum Erreichen von Elektronentransparenz auf eine Dicke von etwa 100 nm gedünnt werden müssen. Außerdem stehen übliche TEM unter Hochvakuum, wodurch sich weitere Einschränkungen ergeben. Moderne *environmental* TEM, kurz ETEM, ermöglichen den Einlass verschiedener Gase, sodass im Bereich der Probe ein Druck von einigen Millibar erreicht werden kann.

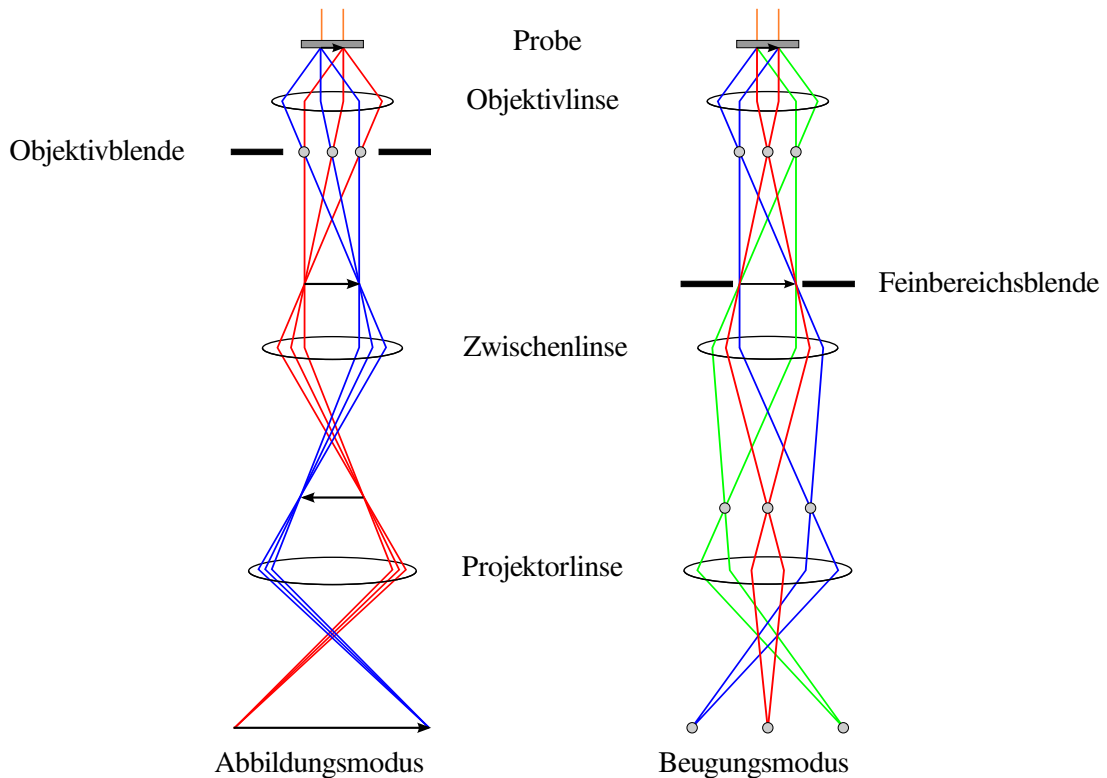


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Strahlengangs für Abbildungs- und Beugungsmodus. Die unterschiedlichen Farben der einzelnen Strahlen dienen der besseren Übersicht. Abbildung nach [24].

Wenn die Elektronen auf die Probe treffen, können sie mit dieser auf unterschiedliche Weisen wechselwirken. Sämtliche Wechselwirkungen gehören dabei zu der einen oder anderen Form der Elektronenstreuung, von denen die elastische Streuung den dominierenden Beitrag ausmacht und die wichtigste Quelle für einen hohen Bildkontrast darstellt. Das Abbildungssystem kann sogenannte Hellfeldaufnahmen, Dunkelfeldaufnahmen oder Beugungsbilder erzeugen. Hellfeldaufnahmen entstehen, wenn die Objektivblende nur den ungestreuten Elektronenstrahl passieren lässt, während die Objektivblende bei einer Dunkelfeldaufnahme so justiert wird, dass nur Elektronen einer bestimmten Streurichtung zur Abbildung beitragen. Ein Beugungsbild stellt im Falle kristalliner Proben näherungsweise einen Schnitt durch das reziproke Gitter dar und ermöglicht so eine Analyse der Kristallstruktur.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Philips CM30 bei 300 kV und ein FEI Titan bei 80 kV und 300 kV verwendet. Das Titan gehört zu der Gruppe der ETEM und verfügt über eine nominelle laterale Auflösung von unter 1 Å, wobei die Möglichkeit zum Einlass von Gasen für die eigenen Experimente nicht von Bedeutung war.

3.5.1 Präparation der TEM-Proben

TEM-Proben wurden zum einen mit Hilfe des FIB und zum anderen auf konventionelle Weise präpariert. Das Herstellen von TEM-Lamellen mit dem FIB ist eine weit verbreitete Methode, die für alle Proben der beiden kommerziellen Formgedächtnislegierungen eingesetzt wurde. Sie wird in der Literatur umfangreich beschrieben und soll hier nicht weiter diskutiert werden [131–133].

Die meisten TEM-Proben der selbst hergestellten Formgedächtnislegierungen wurden dagegen auf konventionelle Weise und ohne Einsatz des FIB präpariert. Die einzelnen Schritte sehen dabei wie folgt aus: Zunächst wird das im Lichtbogenofen entstandene massive Pellet mit einer Funkenerosion in mehrere, etwa 1 mm dicke Scheiben geschnitten, welche anschließend mit zunehmender Feinheit des Schleifpapiers bis auf eine Dicke von 50–100 μm geschliffen werden. Dabei kommt zuletzt Schleifpapier mit einer Körnung von 4000 zum Einsatz. Aus den so entstandenen dünnen Folien werden 3 mm durchmessende Scheibchen gestanzt und mit einer PIPS gedünnt, bis ein Loch mit TEM-transparentem Rand entsteht. Die hierfür verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Präparation von konventionellen TEM-Proben geben Rao et al. [134].

Tabelle 3.2: Die verwendeten Parameter zur Präparation konventioneller TEM-Proben mit einer PIPS.

| | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Hochspannung | 4 kV | 3 kV | 2 kV | 1 kV | 0,5 kV |
| Dauer | 3–6 h | 2 min | 3 min | 5 min | 20 min |

3.5.2 In-situ Probenhalter

Abbildung 3.3 zeigt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten TEM in-situ Halter. Jeder Halter wurde für andere Einsatzzwecke konzipiert und bringt somit unterschiedliche Vor- und Nachteile mit sich.

3.5.2.1 Gatan Heizhalter

Der Doppelkipp-Heizhalter von Gatan verwendet eine Heizmethode, bei der die komplette Probenaufnahme erwärmt und ein Thermoelement zur Temperaturmessung eingesetzt wird. Es besteht die Möglichkeit zur Wasserkühlung, wodurch eine Maximaltemperatur von 1000 $^{\circ}\text{C}$ erreicht werden kann. Ohne Wasserkühlung sind dagegen nur 500 $^{\circ}\text{C}$ möglich. Der β -Kippwinkel umfasst einen Bereich von $\pm 45^{\circ}$.

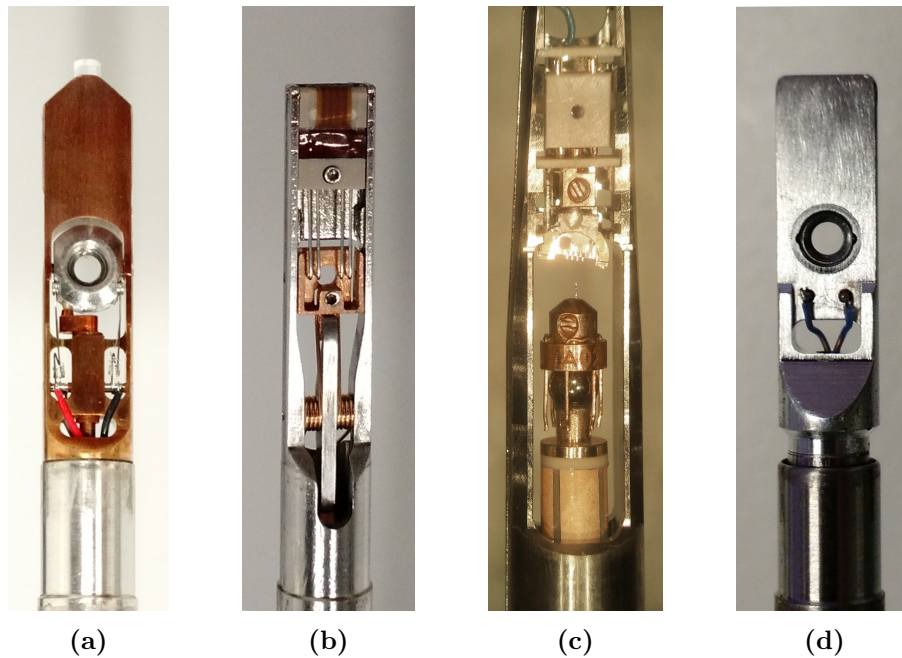


Abbildung 3.3: Überblick über die verwendeten TEM in-situ Halter. (a) Gatan Heizhalter, (b) DENSSolutions Heizhalter, (c) Nanofactory STM-Halter und (d) Gatan Kryohalter.

Da konventionelle TEM-Proben mit einem Durchmesser von 2,3–3 mm ohne zusätzliche Präparationsschritte eingebaut werden können, eignet sich dieser Halter sehr gut zur schnellen Charakterisierung von Formgedächtnismaterialien und für einfache in-situ Experimente. Die beiden größten Nachteile sind die schlechte mechanische Stabilität während der Temperaturänderung und die eher langsame Heiz- bzw. Kühlrate. Außerdem lässt sich eine konstante Temperatur nur schwer gezielt einstellen, da kein Regelkreis zur Temperaturkontrolle vorhanden ist. Das schnelle Zyklieren von Formgedächtnismaterialien oder HRTEM der martensitischen Phasenumwandlung sind deshalb nicht möglich.

3.5.2.2 DENSSolutions Heizhalter

Der Doppelkipp-Heizhalter von DENSSolutions basiert auf speziellen Si-Chips, die über eine mit mikroskopischen Leiterbahnen versehene Membran aus Siliziumnitrid oder Kohlenstoff verfügen. Ein elektrischer Strom führt zum Erwärmen der Leiterbahnen, wobei die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands zum Einstellen der gewünschten Temperatur genutzt wird. Je nach Material der Membran können so Temperaturen von 800–1000 °C erreicht werden. Außerdem ist ein β -Kippwinkel von $\pm 25^\circ$ möglich.

Der große Vorteil dieser Methode ist das kleine zu heizende Volumen, wodurch schnelle Heiz- bzw. Kühlraten und eine hohe mechanische Stabilität gewährleistet sind. Al-

lerdings müssen sich die zu untersuchenden TEM-Proben dafür unmittelbar über den TEM-transparenten Bereichen der Membran befinden, wodurch zusätzliche, von der Probengeometrie abhängige Präparationsschritte notwendig werden. Die Schwierigkeit hierbei ist, dass der TEM-transparente Bereich der Probe durch den Transfer auf den Si-Chip nicht beschädigt werden darf.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Ansätze ausprobiert, die beide auf das FIB zurückgreifen: Bei der ersten, von Duchamp et al. entwickelten Methode wird eine mögliche Schädigung des TEM-transparenten Bereichs der Probe geschickt umgangen, indem eine ungedünnte TEM-Lamelle auf den Si-Chip transferiert und erst im Anschluss gedünnt wird [135]. Eine solche Methode hat allerdings den Nachteil, dass letztendlich die FIB-basierte Prozedur zum Dünnen von TEM-Proben zum Einsatz kommt, wodurch sich eine direkte Bestrahlung der Probe mit dem FIB nicht vermeiden lässt.

Es hat sich herausgestellt, dass die verwendeten Formgedächtnislegierungen empfindlich gegenüber FIB-Bestrahlung sind. Außerdem besitzen konventionelle Proben eine deutlich größere TEM-transparente Fläche, sodass sich leichter ein Bereich mit gut sichtbarer Phasenumwandlung finden lässt. Deshalb wurde eine Methode entwickelt, mit der sich einzelne Bereiche konventioneller TEM-Proben auf die Si-Chips transferieren lassen. In Abbildung 3.4 sind die einzelnen Schritte zu sehen: Zuerst wird mit herkömmlichem TEM der später mit dem Heizhalter von DENSSolutions zu untersuchende Probenbereich ausgewählt, wobei dessen Größe einige Mikrometer nicht überschreiten darf. Abbildung 3.4a zeigt eine TEM-Aufnahme eines solchen Bereichs. Die geringe Vergrößerung ist entscheidend, um den gleichen Bereich der Probe nach dem Einbau in das FIB wiederfinden zu können, indem der Rand der Probe auf die gleiche Kontur hin abgesucht wird (Abb. 3.4b).

Anschließend wird der ausgewählte Probenbereich mit einem 0,3 nA Ionenstrahl fast komplett freigeschnitten. Dabei ist jegliche Ionenbestrahlung des eigentlichen Probenbereichs zu vermeiden. Abbildung 3.4c zeigt das Resultat, wobei eine andere Probe als in den ersten beiden Abbildungen zu sehen ist. Um eine mögliche Kontamination durch redeponiertes Material zu entfernen, wird die Probe anschließend aus dem FIB ausgeschleust, in eine PIPS eingebaut und für 10 min bei 0,5 kV gereinigt. Zuletzt findet der eigentliche Transfer statt, bei dem nach erneutem Einbau in das FIB der vorbereitete Probenbereich komplett freigeschnitten und mit Hilfe des Mikromanipulators über einem der TEM-transparenten Fenster des Si-Chips positioniert wird. Abbildung 3.4e zeigt eine so präparierte Probe und Abbildung 3.4f eine Übersichtsaufnahme eines leeren Si-Chips. Die einzelnen TEM-transparenten Fenster sind gut durch den dunklen Kontrast zu erkennen, während die Leiterbahnen sich in den Bereichen mittlerer Helligkeit befinden.

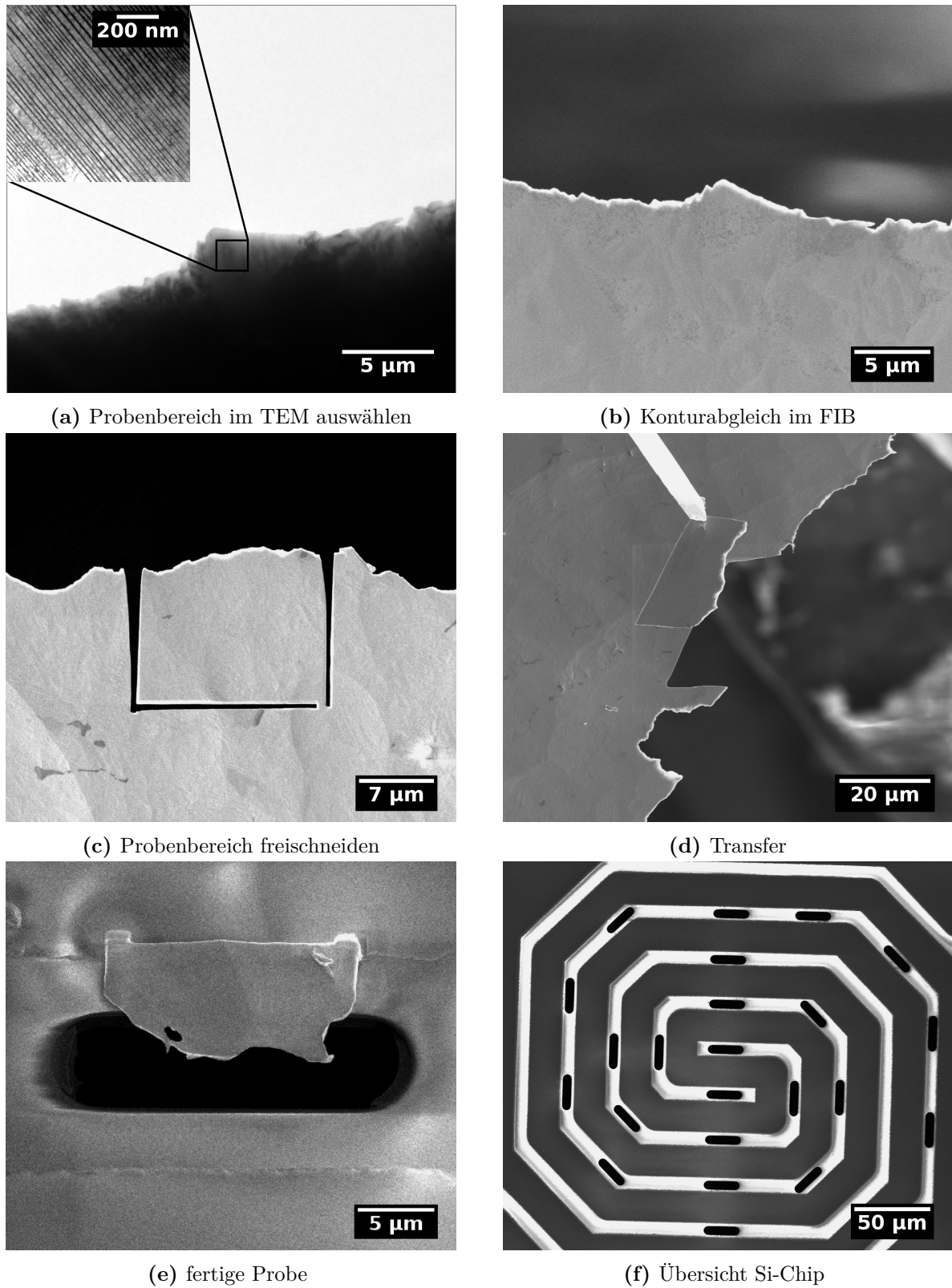


Abbildung 3.4: Transfer einer konventionell hergestellten TEM-Probe auf einen der Si-Chips von DENSSolutions. (a) TEM-Hellfeldaufnahme und (b)–(f) REM-Aufnahmen.

3.5.2.3 Nanofactory STM-Halter

Der STM-Einfachkipphalter von Nanofactory kann aufgrund seines Aufbaus für elektrische, elektrochemische, thermische und mechanische in-situ Experimente verwendet werden. Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten resultieren aus der sehr flexibel gestalteten Konstruktion des Halters: Die eigentliche Probenaufnahme des Nanofactory STM-Halter besteht aus einem 0,3 mm durchmessenden Loch, das zum mechanischen Fixieren von Drähten mit entsprechendem Durchmesser dient. Die TEM-Proben werden am Ende eines solchen Drahts befestigt und dürfen somit nahezu jede beliebige Geometrie besitzen.

Gegenüber der Probenaufnahme befindet sich ein metallisches Hütchen, auf dem sich ein als STM-Spitze bezeichneter Draht mit einem Durchmesser von bis zu 0,25 mm befestigen lässt. Dieses Hütchen wird auf eine kugelförmige Vorrichtung gesteckt und kann anschließend mit Hilfe eines Piezos bewegt werden. Dabei gibt es zwei verschiedene Bewegungsmodi: Ein Grobtrieb ermöglicht die ungefähre und ein Feintrieb die genaue Positionierung der STM-Spitze. Außerdem kann zwischen Probe und STM-Spitze eine Spannung von bis zu ± 10 V angelegt und der resultierende Strom gemessen werden. Im Gegensatz zu den ersten beiden Heizhaltern verfügt der STM-Halter nicht über eine β -Kippvorrichtung.

Die Abbildung 3.5 zeigt, wie der STM-Halter in dieser Arbeit als Heizhalter eingesetzt wurde. Unabhängig von der Probengeometrie besteht das grundlegende Prinzip darin, dass die STM-Spitze in mechanischen Kontakt mit der Probe gebracht wird, sodass sich der umliegende Probenbereich durch Anlegen einer elektrischen Spannung mittels Joulescher Wärme erhitzen lässt. Die STM-Spitze besteht dabei aus elektrochemisch gedünntem Wolfram. Im Falle einer mit dem FIB präparierten TEM-Lamelle bietet sich der dicke Rand als Kontaktstelle an, damit der empfindliche TEM-transparente Bereich nicht verbogen wird (Abb. 3.5a). Außerdem lässt sich so ein Schmelzen des Materials an der Grenzfläche zwischen Probe und STM-Spitze dank des größeren Volumens vermeiden.

Bei einer konventionellen TEM-Probe ist eine solche Kontaktstelle nicht vorhanden, wodurch zusätzliche Präparationsschritte erforderlich werden: Zuerst wird mit herkömmlichem TEM ein Bereich ausgewählt, der später mit dem STM-Halter geheizt werden soll. Anschließend wird die Probe ins FIB eingebaut, wobei sich der richtige Probenbereich über einen Konturabgleich wiederfinden lässt, ähnlich wie konventionelle Proben für den Transfer auf die Si-Chips von DENSSolutions vorbereitet werden. Dann wird mit dem Elektronenstrahl des FIB ein etwa $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ großer Pt-Streifen neben dem zu heizenden Probenbereich aufgebracht. Zuletzt wird die Probe für 10 min bei 0,5 kV in einer PIPS gereinigt, um eine mögliche Pt-Kontamination zu entfernen. Der so aufgetragene

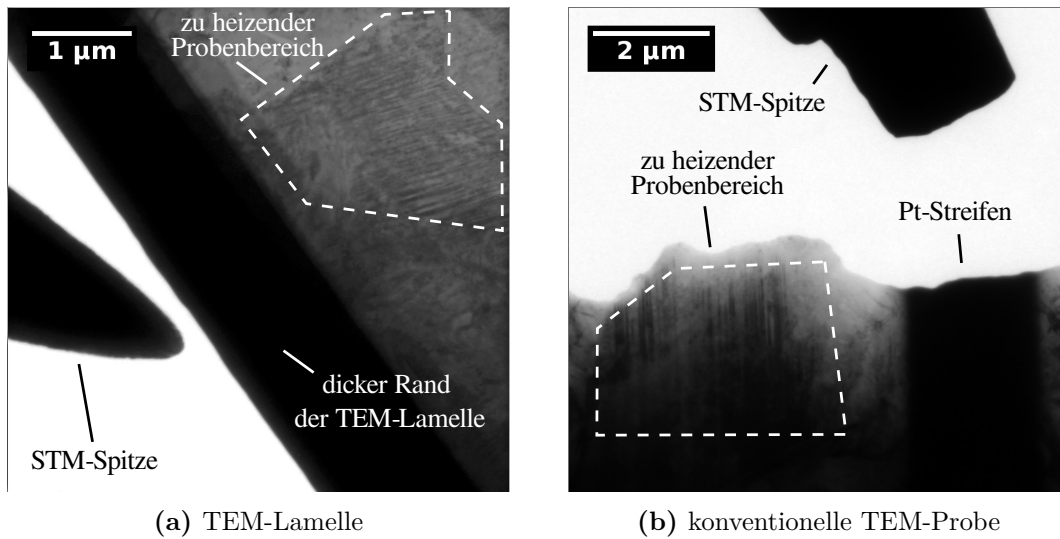


Abbildung 3.5: Der STM-Halter als Heizhalter. Die STM-Spitze wird in mechanischen Kontakt mit (a) dem dicken Rand einer TEM-Lamelle oder (b) einem Pt-Streifen auf einer konventionellen TEM-Probe gebracht, sodass eine angelegte Spannung den umliegenden Probenbereich durch Joulesche Wärme erhitzt. In beiden TEM-Aufnahmen ist die STM-Spitze im Annäherungsprozess an die Probe zu sehen.

Pt-Streifen dient jetzt als Kontaktstelle für das Heizen mit dem STM-Halter (Abb 3.5b).

Der Vorteil des STM-Halter besteht darin, dass nur ein sehr kleines Probenvolumen erwärmt wird, wodurch der ausgewählte Probenbereich durch Anlegen eines zyklischen Spannungsprofils mit einer sehr hohen Rate thermisch zyklert werden kann. Als Nachteil sind die aufwendige Probenpräparation, die fehlende Möglichkeit zur Temperaturmessung und der hohe thermische Gradient aufzuzählen.

3.5.2.4 Gatan Kryohalter

Der Kryohalter ist ein weiterer Einfachkipphalter, der allerdings nicht zum Heizen, sondern zum Abkühlen der Probe dient, indem ein am Halter angebrachtes Reservoir mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Dank eines integrierten Heizelements ist es so möglich, Temperaturen im Bereich von -178 °C bis 100 °C zu erreichen. Während der Temperaturänderung ist der thermische Drift der Probe allerdings so groß, dass selbst konventionelles TEM nicht möglich ist. Deshalb wird dieser Halter hauptsächlich zum Charakterisieren von Proben bei unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt und weniger, um temperaturabhängige Prozesse zu beobachten. Dabei steht besonders der Vergleich des bei RT und bei -178 °C vorhandenen Martensits im Vordergrund.

3.5.3 Abbilden dynamischer Prozesse mit einer TEM-Kamera

Der methodische Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf dem Untersuchen von Phasenumwandlungen mittels TEM, sodass sich als Messerwerte mit einer TEM-Kamera erstellte Videos ergeben. Jedes Video besteht dabei aus vielen einzelnen TEM-Aufnahmen, die mit Hilfe der Kamerasoftware automatisiert unmittelbar aufeinander folgend erstellt wurden. Zum Verständnis der Messergebnisse ist es wichtig, sich über die technischen Einschränkungen einer TEM-Kamera beim Abbilden dynamischer Prozesse bewusst zu sein.

Jede TEM-Aufnahme wird mit einer bestimmten Belichtungszeit Δt erstellt. Während dieser summiert der CCD-Chip der TEM-Kamera die Intensität des einfallenden Elektronenstrahls auf, sodass mehrere innerhalb der Belichtungszeit stattfindende Prozesse nicht voneinander unterschieden werden können. Deshalb ist entscheidend, in welchem Verhältnis die Belichtungszeit Δt zu der charakteristischen Zeitspanne t_c des zu untersuchenden dynamischen Prozesses steht. Im Falle von Phasenumwandlungen entspricht t_c derjenigen Zeitspanne, nach der sich die Mikrostruktur des betrachteten Probenausschnitts aufgrund der Phasenumwandlung signifikant verändert hat. Somit hängt t_c neben materialspezifischen Eigenschaften auch von experimentellen Parametern ab, wie z. B. der angelegten Triebkraft und der Größe des betrachteten Probenausschnitts.

Für $\Delta t < t_c$ ergeben sich durch die endliche Belichtungszeit der TEM-Kamera keine Einschränkungen und die dynamischen Prozesse werden näherungsweise kontinuierlich abgebildet. Der Großteil der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten in-situ Experimente genügen dieser Bedingung. Für $\Delta t \geq t_c$ lassen sich die dynamischen Prozesse dagegen nicht abbilden, es können nur Anfangs- und Endzustand festgestellt werden. Sämtliche innerhalb der Belichtungszeit stattfindenden mikrostrukturellen Änderungen werden in einer einzelnen TEM-Aufnahme miteinander überlagert abgebildet. Wie sich im nächsten Kapitel zeigen wird, ist dies für einige klar abgegrenzte Situationen der Fall, die jeweils separat diskutiert werden.

Neben der gewählten Belichtungszeit ist die Prozesszeit der TEM-Kamera ebenso von Bedeutung. Sie stellt die vom Messrechner zum Auslesen und Speichern der einzelnen TEM-Aufnahmen benötigte Zeitspanne dar, wobei Belichtungszeit und Prozesszeit aufeinander alternierend folgen. Für die eigenen Experimente wurde üblicherweise eine Belichtungszeit von entweder 100 ms oder 200 ms verwendet.

4 Experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl mit kommerziell erworbenen als auch mit eigens dafür hergestellten Formgedächtnislegierungen verschiedene TEM in-situ Experimente durchgeführt. Dabei gab es zwei zentrale Fragestellungen: Zum einen sollte untersucht werden, wie sich die Mikrostruktur unterschiedlicher Ti-Ni Legierungen während des thermischen Zyklierens verändert, um die Mechanismen der Umwältungsermüdung besser verstehen zu können. Zum anderen sollte die sich bewegende Reaktionsfront atomar aufgelöst abgebildet werden, um neue Erkenntnisse über den atomistischen Mechanismus der martensitischen Phasenumwandlung gewinnen zu können.

Dieses Kapitel beginnt mit der Charakterisierung der verwendeten Formgedächtnislegierungen und endet mit den Ergebnissen zur in-situ Umwältungsermüdung und in-situ HRTEM. Alle TEM-Aufnahmen ohne anderslautende Angabe der Abbildungsbedingungen wurden mit einer Hochspannung von 300 kV bei Raumtemperatur im Hellfeldmodus erstellt. Die kommerziell erworbenen Legierungen wurden in Form von mit dem FIB hergestellten TEM-Lamellen und die eigens hergestellten in Form von konventionellen TEM-Proben untersucht.

4.1 Mikrostruktur und Umwältungsverhalten

Alle Formgedächtnislegierungen wurden mit konventionellem TEM und einfachen in-situ Heizexperimenten hinsichtlich Mikrostruktur und Umwältungsverhalten charakterisiert. Im Folgenden wird mit den Proben ohne Wärmebehandlung begonnen.

4.1.1 Unbehandelte kommerzielle Proben

Die beiden Proben TiNi⁽¹⁾ und TiNiCu⁽²⁾ der belgischen Firma Flexmet wurden im Auslieferungszustand belassen und in Form von TEM-Lamellen mit dem Heizhalter von Gatan untersucht.

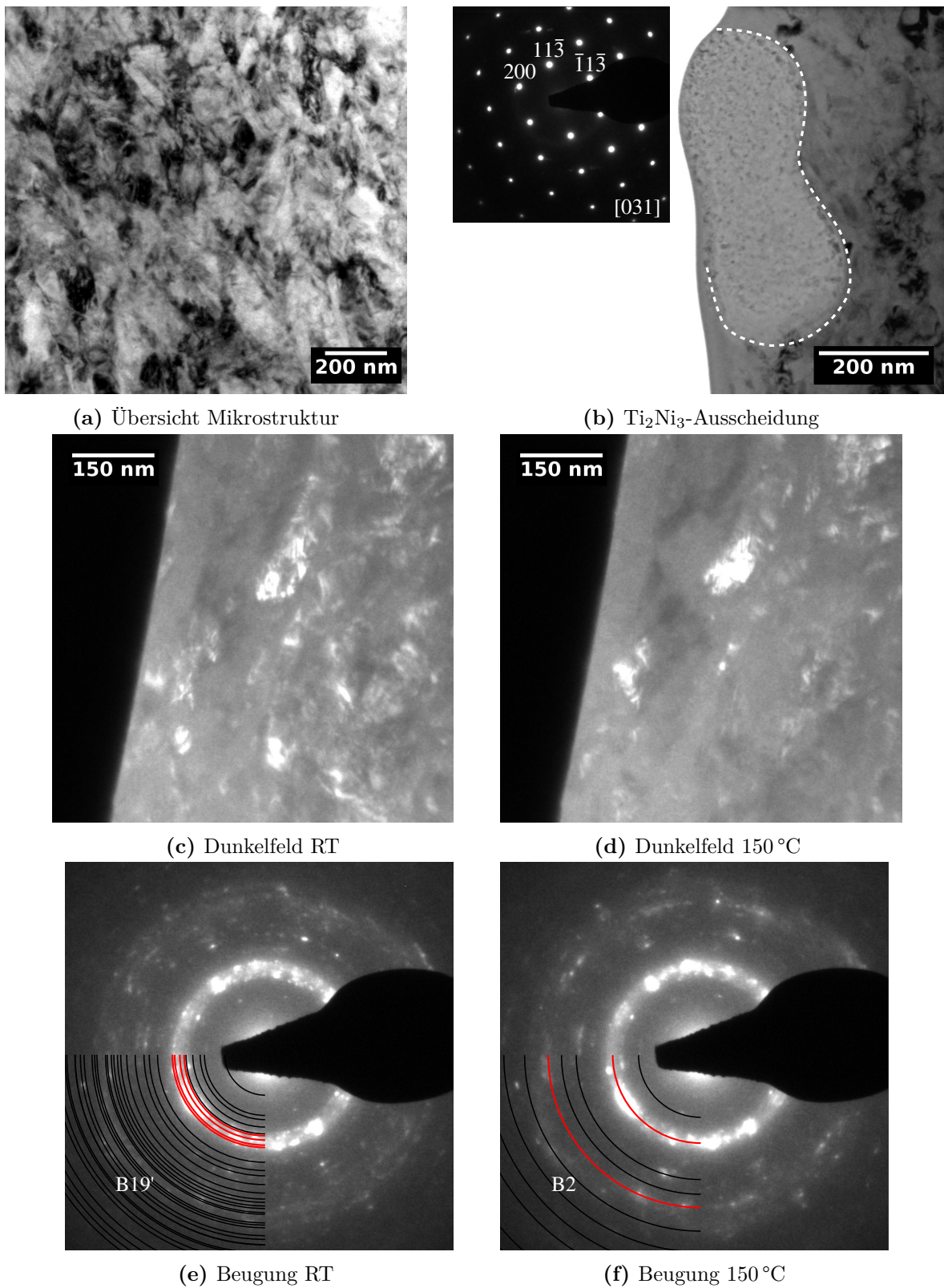


Abbildung 4.1: Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten von Probe $\text{TiNi}^{(1)}$. Details im Text. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter.

4.1.1.1 Probe TiNi⁽¹⁾

In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse der Probe TiNi⁽¹⁾ zu sehen. Die Korngröße beträgt etwa 50 nm, sodass die Mikrostruktur als nanokristallin einzustufen ist (Abb. 4.1a). Auffällig ist, dass keine Zwillinge sichtbar sind. Alle untersuchten Ausscheidungen konnten mittels Elektronenbeugung als Ti₂Ni₃ identifiziert werden. Abbildung 4.1b zeigt beispielhaft eine der Ausscheidungen.

Bei Erhöhen der Temperatur auf 150 °C ändert sich die Mikrostruktur der Probe kaum, wie in den Abbildungen 4.1c und 4.1d zu sehen ist. Insbesondere sind keine Prozesse erkennbar, die zweifelsfrei auf eine martensitische Phasenumwandlung hinweisen. Tatsächlich sind die leichten Kontraständerungen während des Heizprozesses gerade ausgeprägt genug, um eine Phasenumwandlung nicht völlig ausschließen zu können. Beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt die Mikrostruktur dagegen unverändert und geht insbesondere nicht in den Anfangszustand zurück.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Beugungsbild in Abbildung 4.1e deutet auf die Kristallstruktur der B19'-Phase hin, allerdings ist die Zuordnung aufgrund der vielen diffusen Beugungsringe nicht eindeutig. Die schwarzen Linien markieren die theoretische Position von Beugungsringen mit mindestens 4% der Intensität des hellsten Reflexes, während die roten Ringe eine relative Helligkeit von mindestens 30% besitzen. Auf eine Indizierung der einzelnen Ebenen wurde zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Auf gleiche Weise lässt sich das bei 150 °C aufgenommene Beugungsbild in Abbildung 4.1f der B2-Phase zuordnen, wobei auch hier eine gewisse Unsicherheit verbleibt. Allerdings fällt beim direkten Vergleich der beiden Beugungsbilder auf, dass bei 100 °C weniger Beugungsringe vorhanden sind. Damit ist zumindest bestätigt, dass beim Erwärmen von Probe TiNi⁽¹⁾ eine Phasenumwandlung stattfindet, bei der sich eine Phase mit niedriger Kristallsymmetrie in eine Phase mit hoher Kristallsymmetrie umwandelt. Beim erneuten Abkühlen auf Raumtemperatur verbleibt das Beugungsbild im Zustand hoher Temperatur.

4.1.1.2 Probe TiNiCu⁽²⁾

Anders als bei der ersten Probe konnten in TiNiCu⁽²⁾ Strukturen gefunden werden, die auf das Vorhandensein von Zwillingen hinweisen (Abb. 4.2a). Ein eindeutiger Nachweis der Zwillingsymmetrie mittels Elektronenbeugung ist aufgrund der geringen Größe allerdings nicht möglich gewesen. Außerdem besitzen alle untersuchten Ausscheidungen die Kristallstruktur der Verbindung Ti₂Ni (Abb. 4.2b). Die Mikrostruktur ist mit einer Korn-

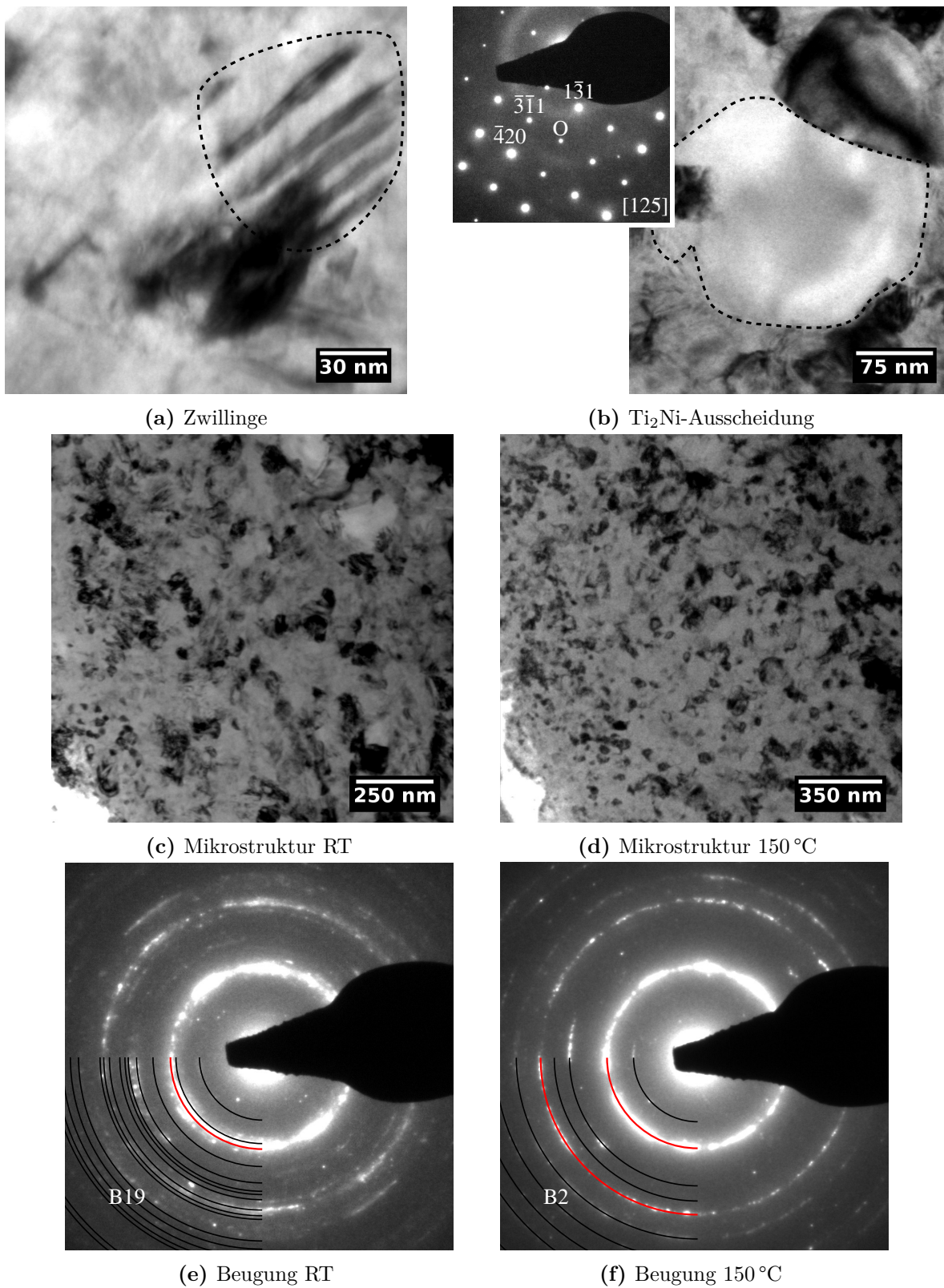


Abbildung 4.2: Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten von Probe $\text{TiNiCu}^{(2)}$. Details im Text. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter.

größe von etwa 50 nm ebenfalls nanokristallin und verändert sich bei Temperaturerhöhung kaum, wie in den Abbildungen 4.2c und 4.2d zu sehen ist.

Aufgrund des thermischen Drift des Heizhalters von Gatan ist ein direktes Beobachten der Zwillinge während der Temperaturerhöhung nicht möglich. Bei hohen Temperaturen sind allerdings keine Zwillinge mehr vorhanden, was für eine während des Heizens stattfindende Umwandlung von Martensit zu Austenit spricht. Außerdem zeigen die Beugungsbilder in Abbildung 4.2e und 4.2f aufgrund der abnehmenden Anzahl von Beugungsringen, dass sich eine Phase mit niedriger Kristallsymmetrie in eine mit hoher umwandelt. Die beiden Beugungsbilder lassen sich der B19- bzw. B2-Phase zuordnen, wobei das bei Raumtemperatur aufgenommene Beugungsbild aufgrund der vielen Beugungsringe auch als B19' interpretiert werden kann. Dass es sich bei der Hochtemperaturphase um die B2-Phase handelt, ist dagegen verhältnismäßig sicher. Ein erneutes Abkühlen der Probe führt nicht zum Wiedererscheinen der Zwillinge, ebenso bleibt das Beugungsbild unverändert.

4.1.2 Unbehandelte eigene Proben

Die beiden im Lichtbogenofen hergestellten Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ wurden ohne weitere Wärmebehandlung in Form von TEM-Lamellen mit dem Heizhalter von Gatan untersucht.

4.1.2.1 Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$

Die Abbildungen 4.3a bis 4.3f zeigen die Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Mittels Elektronenbeugung konnten die B2- und die R-Phase identifiziert werden, die beide bei Raumtemperatur koexistieren, wie in Abbildung 4.3a zu sehen ist. Bei Erhöhen der Temperatur wandelt sich die R-Phase kontinuierlich in die B2-Phase um, bis sie letztendlich bei 60 °C komplett verschwunden ist. Beim Absenken der Temperatur entsteht erneut die R-Phase. Anders als die Rückumwandlung (R→B2) findet die Hinumwandlung (B2→R) schlagartig zwischen zwei TEM-Aufnahmen, also innerhalb von 200 ms, statt. Abbildung 4.3f zeigt den Zustand am Ende des Heizzyklus. Die Mikrostruktur ist vergleichbar mit der zu Beginn, allerdings ist der Verlauf der Grenzfläche zwischen Martensit und Austenit leicht verändert. Abbildung 4.3g zeigt diejenigen bei Raumtemperatur und gleicher Probenorientierung aufgenommenen Beugungsbilder, die zum Identifizieren der beiden Phasen verwendet wurden. Die geringere Kristallsymmetrie der R-Phase ist anhand der zusätzlichen Reflexe deutlich zu erkennen.

In den untersuchten TEM-Lamellen der Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ ließen sich keine Korngrenzen

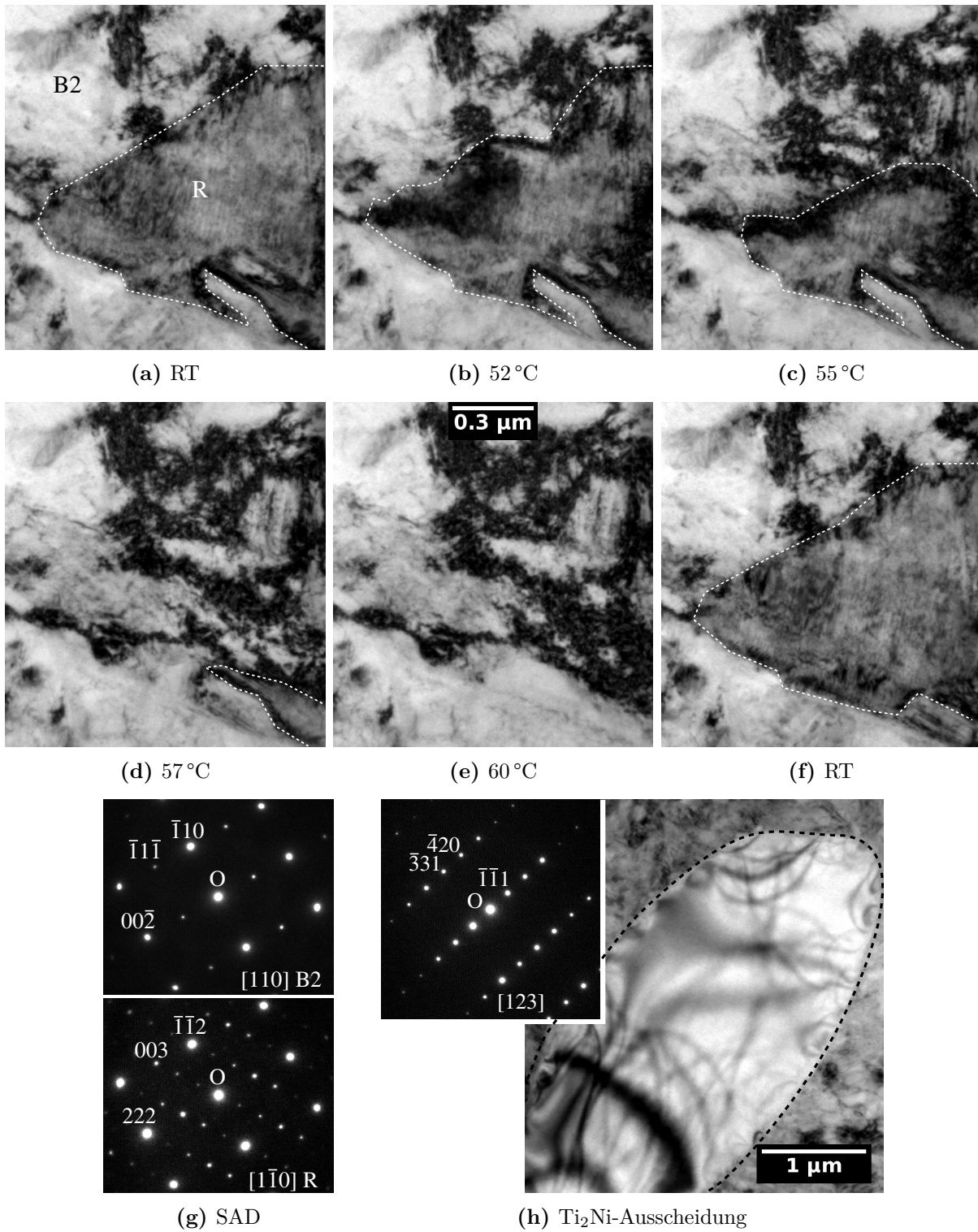


Abbildung 4.3: Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$. Details im Text. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter.

ausmachen, sodass als untere Grenze für die Korngröße mit etwa $5\ \mu\text{m}$ die Maße einer typischen TEM-Lamelle anzunehmen sind. Dabei sei an dieser Stelle angemerkt, dass im Kontext der vorliegenden Arbeit nur diejenigen Grenzflächen als Korngrenzen bezeichnet werden, die unabhängig von Temperatur sowohl innerhalb des Martensits als auch innerhalb des Austenits vorhanden sind und nicht etwa Phasen- oder Zwillingsgrenzen. Außerdem konnten einige Ti_2Ni -Ausscheidungen identifiziert werden, wie in Abbildung 4.3h zu sehen ist. Die Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ ist die erste untersuchte Probe, in der sich eine reversible, martensitische Phasenumwandlung zuverlässig beobachten lässt.

4.1.2.2 Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$

Alle aus Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ hergestellten TEM-Lamellen waren komplett einkristallin, sodass als untere Grenze für die Korngröße mit etwa $5\ \mu\text{m}$ erneut die Maße einer typischen TEM-Lamelle anzunehmen sind. Anders als bei der vorherigen Probe konnte allerdings keine martensitische Phasenumwandlung beobachtet werden. Außerdem weist Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ keinerlei Zwillingsstrukturen auf (Abb. 4.4a) und befindet sich bereits bei Raumtemperatur komplett in der B2-Phase, wie anhand von Elektronenbeugung leicht festzustellen ist (Abb. 4.4b). Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.4 wurden bei Raumtemperatur erstellt. Bei Zunahme der Temperatur bleiben sowohl Mikrostruktur als auch Beugungsbild unverändert, sodass auf eine Angabe der zugehörigen TEM-Aufnahmen verzichtet wurde.

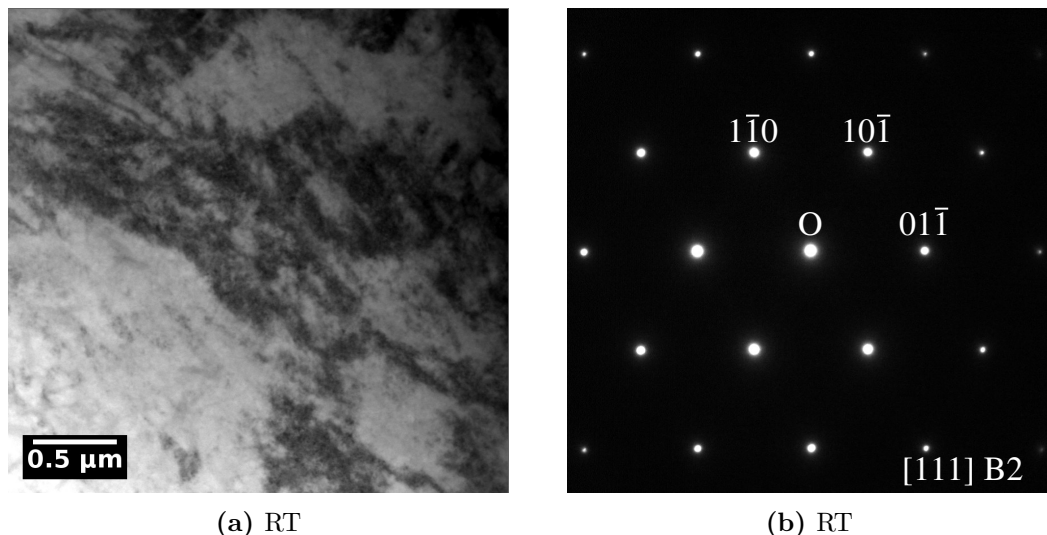


Abbildung 4.4: (a) Mikrostruktur der Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ und (b) SAD-Aufnahme zur Identifizierung der Kristallstruktur. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter.

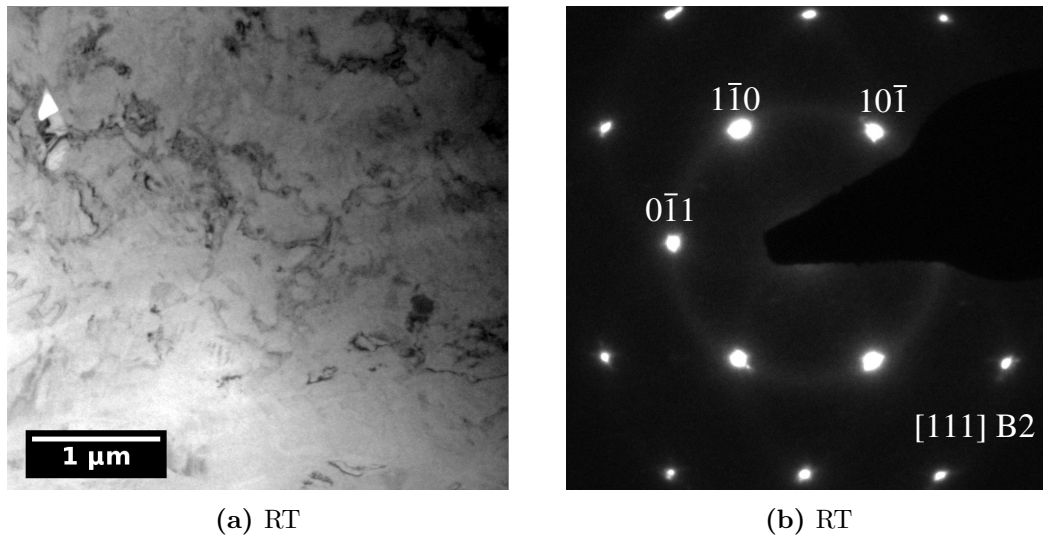


Abbildung 4.5: (a) Mikrostruktur der Probe $\text{TiNi}^{(5)}$ und (b) SAD-Aufnahme zur Identifizierung der Kristallstruktur. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter.

4.1.3 Wärmebehandelte kommerzielle Proben

Die beiden Proben $\text{TiNi}^{(5)}$ und $\text{TiNiCu}^{(6)}$ der kommerziell erworbenen Formgedächtnislegierungen wurden für 2 h bei 800 °C ausgelagert, anschließend in Eiswasser abgeschreckt und in Form von TEM-Lamellen mit dem Heizhalter von Gatan untersucht.

4.1.3.1 Probe $\text{TiNi}^{(5)}$

Abbildung 4.5a zeigt die Mikrostruktur der Probe $\text{TiNi}^{(5)}$. Genau wie Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ liegt sie bereits bei Raumtemperatur komplett in der B2-Phase vor (Abb. 4.5b) und bleibt bei Zunahme der Temperatur unverändert. Es lassen sich keine Anzeichen feststellen, die auf eine martensitische Phasenumwandlung hindeuten würden. Die Korngröße liegt im Bereich von $1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$.

4.1.3.2 Probe $\text{TiNiCu}^{(6)}$

Anders als bei der vorherigen Probe ist die martensitische Phasenumwandlung von Probe $\text{TiNiCu}^{(6)}$ deutlich zu erkennen, wie in den Abbildungen 4.6a bis 4.6f zu sehen ist. Je nach Temperatur wechselt die Probe reversibel zwischen der B2-Phase und der B19-Phase. Dabei bewegt sich die Reaktionsfront gleichmäßig und ohne Sprünge durch den sichtbaren Probenausschnitt. In der oberen rechten Ecke des Probenausschnitts befindet sich außerdem eine Korngrenze, die in Abbildung 4.6c mit einem Pfeil markiert ist. Die beiden je nach Temperatur vorliegenden Phasen wurden anhand der Beugungsbilder in

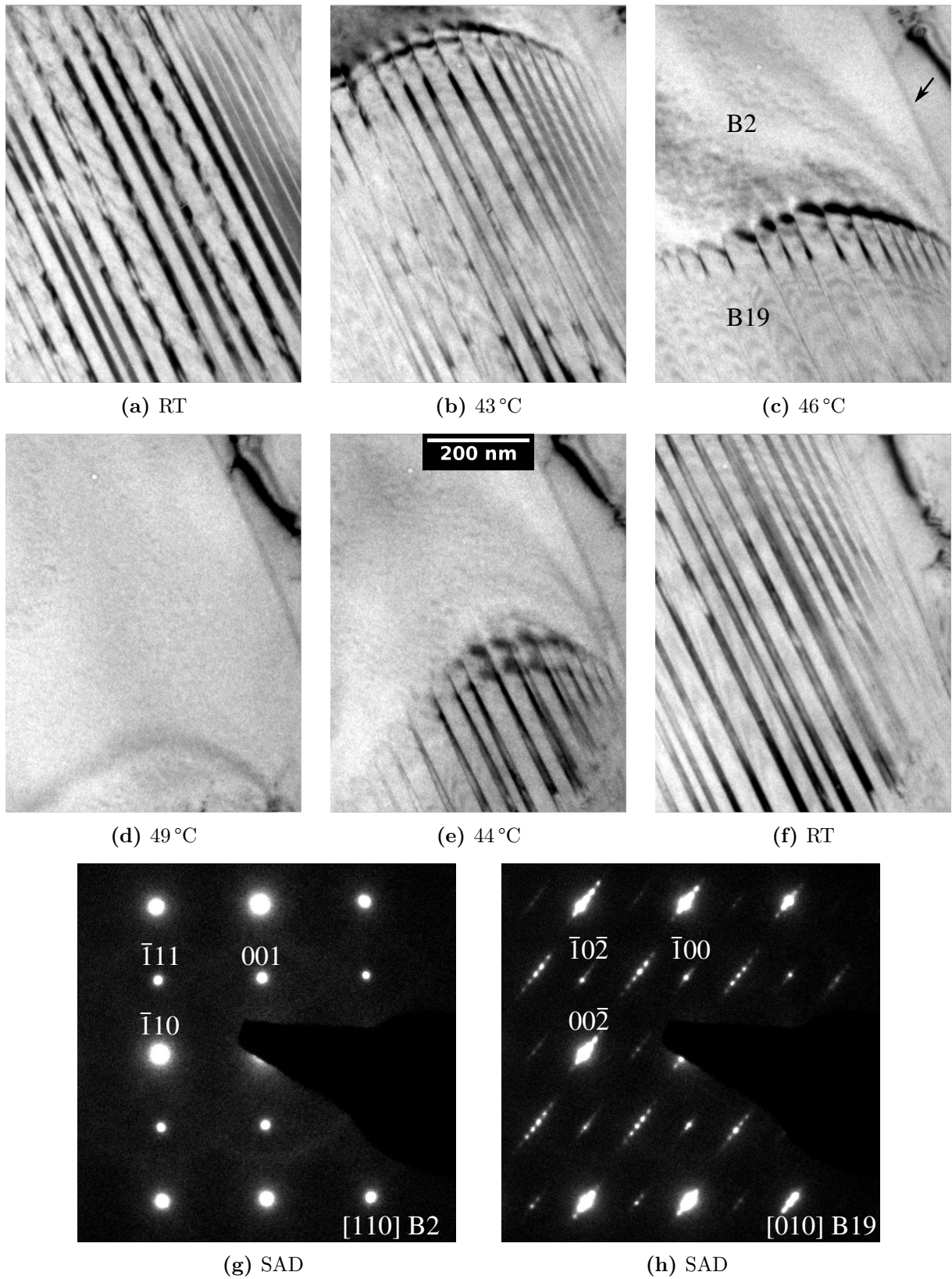


Abbildung 4.6: Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten von Probe TiNiCu⁽⁶⁾. Details im Text. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter (Video 1).

Abbildung 4.6g und 4.6h identifiziert, die beide unter gleicher Probenorientierung aufgenommen worden sind. Dadurch lässt sich direkt die kristallographische Beziehung zwischen der B2-Phase und der B19-Phase ableiten: Aus den beiden Zonenachsen ergibt sich, dass $[110]_{B2}=[010]_{B19}$ gilt, übereinstimmend mit den in Kapitel 2 vorgestellten theoretischen Grundlagen (vgl. Abb. 2.11b). Die Korngröße von Probe TiNiCu⁽⁶⁾ liegt im Bereich von 1–10 μm .

4.1.4 Wärmebehandelte eigene Proben

Wie im Falle der kommerziell erworbenen Formgedächtnislegierungen wurden auch die beiden selbst hergestellten Proben Ti₅₁Ni₄₉⁽⁷⁾ und Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀⁽⁸⁾ für 2 h bei 800 °C ausgelagert und anschließend in Eiswasser abgeschreckt. Anders als bei den kommerziellen Legierungen wurde allerdings mit konventionellen TEM-Proben gearbeitet.

4.1.4.1 Probe Ti₅₁Ni₄₉⁽⁷⁾

Bei Raumtemperatur ist Probe Ti₅₁Ni₄₉⁽⁷⁾ durch eine stark verzwilligte Mikrostruktur gekennzeichnet, wobei alle untersuchten Zwillinge der B19'-Phase angehören. Bei Erhöhen der Temperatur wandelt sich die B19'-Phase in die B2-Phase um, wie in den Abbildungen 4.7a bis 4.7e zu sehen ist. Dabei lassen sich mehrere Beobachtungen festhalten: Zum einen liegt der gezeigte Probenausschnitt bei Raumtemperatur nicht komplett als Martensit vor, stattdessen befindet sich am Rand der Probe ein etwa 150 nm breiter Austenitbereich (Abb. 4.7a). Bei Raumtemperatur am Probenrand vorhandenes Restaustenit wurde in allen konventionellen Proben beobachtet. Da der Rand aufgrund des keilförmigen Querschnitts von konventionellen Proben der dünnste Bereich ist, wird diese Beobachtung, die im Abschnitt 4.3 genauer behandelt wird, im Folgenden als Dickeneffekt bezeichnet. Eine weitere Auffälligkeit ist die Art und Weise, wie sich die Reaktionsfront fortbewegt. Von Abbildung 4.7a bis 4.7c wandelt sich das Martensit mit kontinuierlicher Bewegung der Reaktionsfront gleichmäßig in Austenit um. Der Übergang von Abbildung 4.7c bis 4.7e findet dagegen durch zwei ruckartige Sprünge der Reaktionsfront statt, die jeweils zwischen zwei aufeinanderfolgenden TEM-Aufnahmen und damit innerhalb von 100 ms abgeschlossen sind. Die unterschiedliche Dynamik der Phasenumwandlung kann natürlich nicht aus den gezeigten TEM-Aufnahmen abgeleitet werden, sondern ist nur am vollständigen Video des Experiments sichtbar. In Abbildung 4.7e hat sich der komplette Probenausschnitt in Austenit umgewandelt. Bei abschließendem Abkühlen der Probe bildet sicher erneut Martensit, wobei der dünne Probenrand weiterhin in der B2-Phase verbleibt.

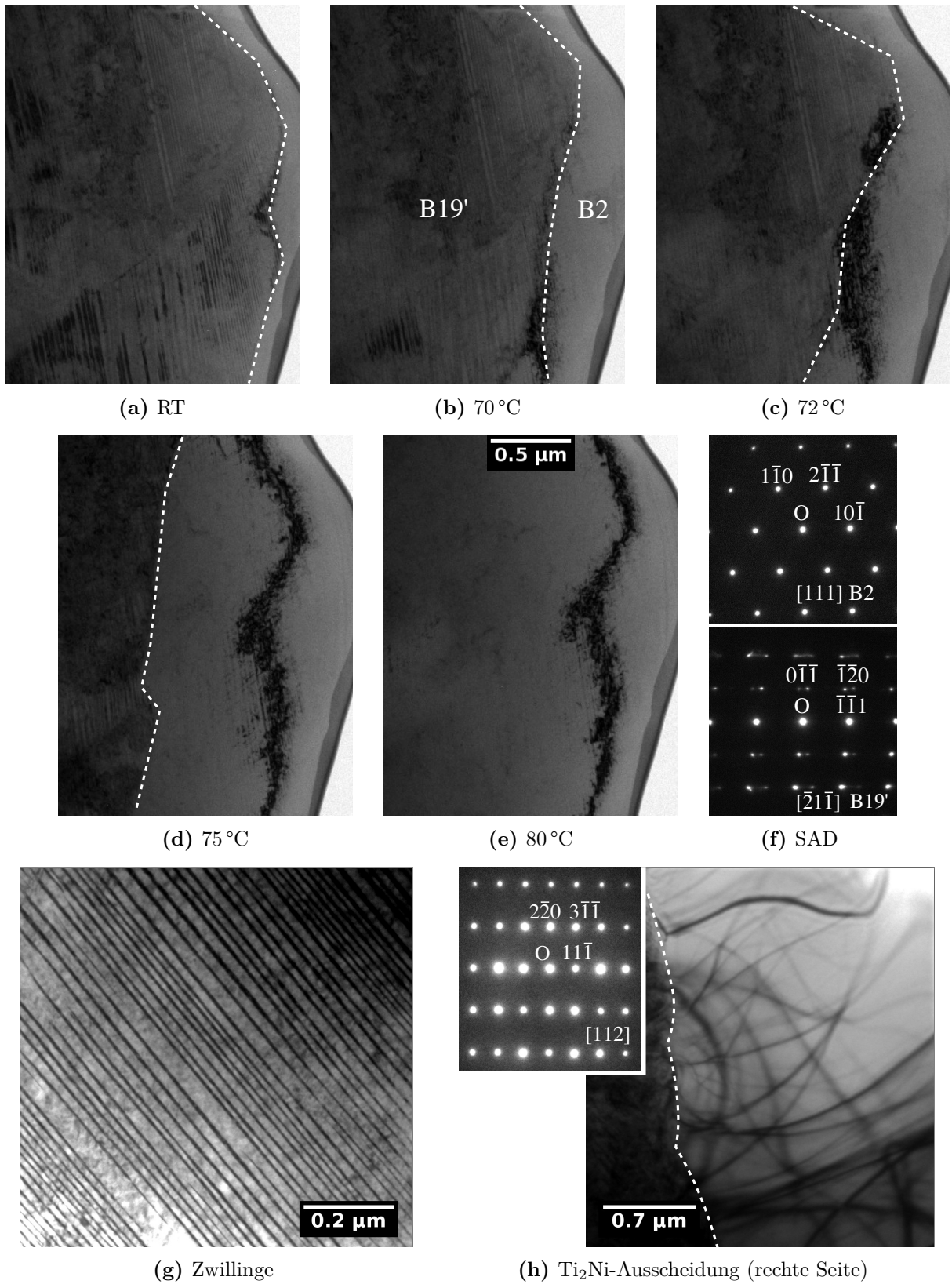


Abbildung 4.7: Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$. Details im Text. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter.

Die zum Identifizieren der beiden vorliegenden Phasen verwendeten Beugungsbilder sind in Abbildung 4.7f zu sehen. Das Beugungsbild der B19'-Phase weist außerdem auf eine $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Zwillingsene hin. Die verzwillingte Mikrostruktur ist in Abbildung 4.7g deutlich zu erkennen, während Abbildung 4.7h eine für diese Probe typische Ti_2Ni -Ausscheidung zeigt. Die Korngröße von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ beträgt etwa 2–20 μm . Die (sichtbare) Breite der Zwillinge hängt dagegen von der jeweiligen Martensitvariante und den Abbildungsbedingungen ab, liegt aber üblicherweise in einem Bereich von 5–20 nm.

4.1.4.2 Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}^{(8)}$

Die Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ ähnelt der vorherigen Probe in vielerlei Hinsicht. Sie wechselt ebenso je nach Temperatur reversibel zwischen Martensit und Austenit, wobei die martensitische Phasenumwandlung deutlich zu erkennen ist (Abb. 4.8a bis 4.8f). Die Korngröße liegt wieder bei etwa 2–20 μm , sodass die beiden Proben $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ und $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ bei hinreichend hoher Temperatur und abgeschlossener Rückumwandlung mikrostrukturell kaum voneinander zu unterscheiden sind. Die in Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ beobachtete unterschiedliche Dynamik der Reaktionsfront, welche sich mal gleichmäßig und mal ruckartig fortbewegt, konnte auch in Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ festgestellt werden. Sie wird in Abschnitt 4.4 genauer behandelt.

Unterschiede ergeben sich erst bei Betrachtung des Martensits, welches in Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ in der B19-Phase vorliegt (Abb. 4.8g). Außerdem sind die Zwillinge mit einer typischen Breite von 30–50 nm deutlich größer als bei Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$. In Abbildung 4.8h ist eine Ausscheidung zu sehen, die entweder zu TiCu , Ti_2Cu_3 , Ti_3Cu_4 oder $\text{Ti}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2$ mit $0,2 \leq x \leq 0,8$ gehört. Alle vier Verbindungen können das Beugungsbild in Abbildung 4.8h mit gleicher Indizierung erzeugen.

4.1.5 DSC-Messungen

Es wurden DSC-Messungen an den beiden Proben 7 und 8 vorgenommen, um die Umwandlungstemperaturen der makroskopischen Legierungen zu bestimmen, wobei die Probenmasse 3,91 mg für Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und 19,3 mg für Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ betrug. Der gemessene spezifische Wärmefluss Q ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Das Minimum im Wärmefluss aufgrund der endothermen Rückreaktion ($M \rightarrow A$) und das Maximum aufgrund der exothermen Hinreaktion ($A \rightarrow M$) sind für beide Proben deutlich zu erkennen. Die Anfangs- und Endtemperatur der Phasenumwandlung wurden mit Hilfe der Tangentenmethode bestimmt. Die Temperaturen A^* und M^* bezeichnen die Extrempunkte im

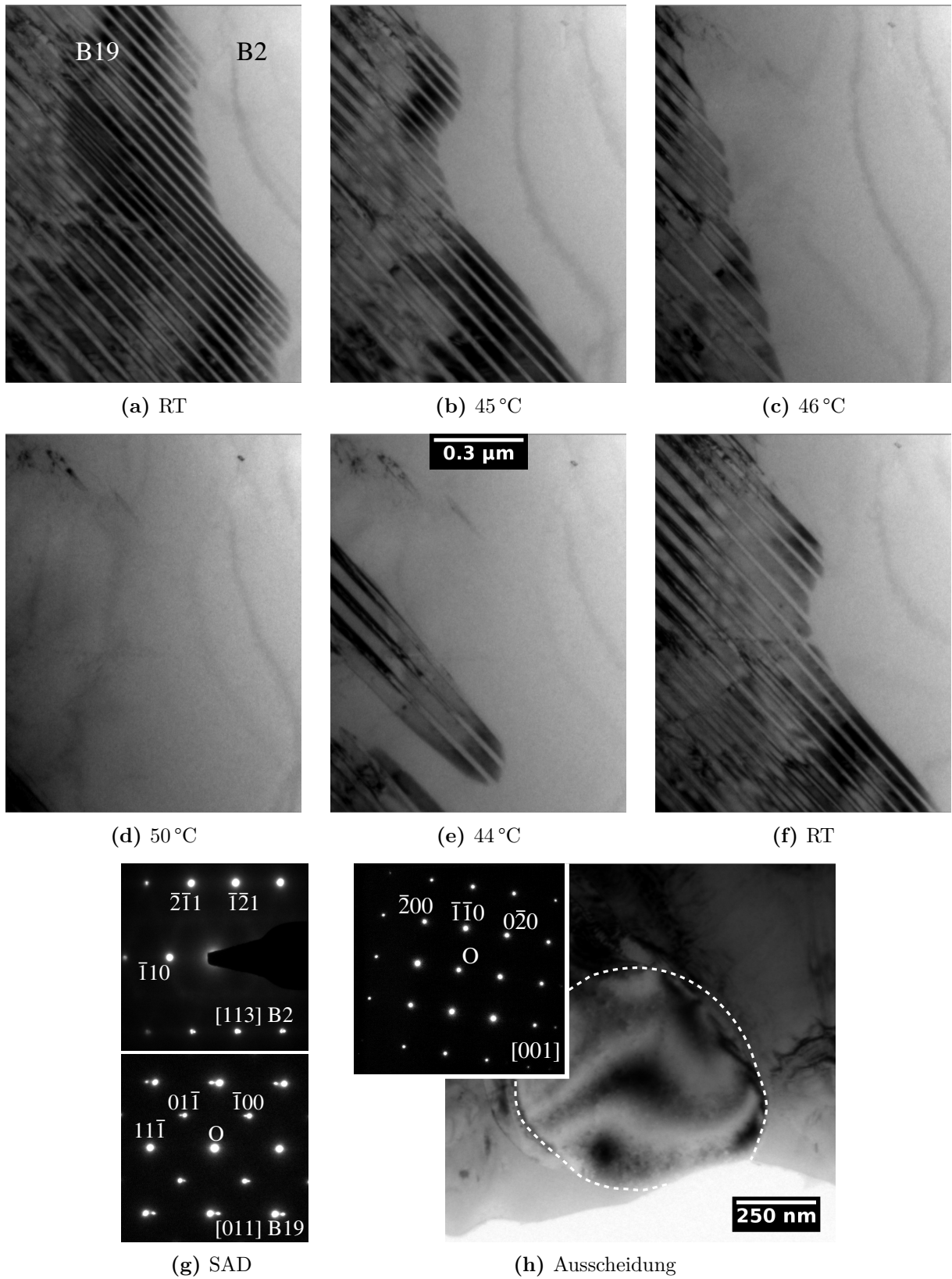


Abbildung 4.8: Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. Details im Text. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter.

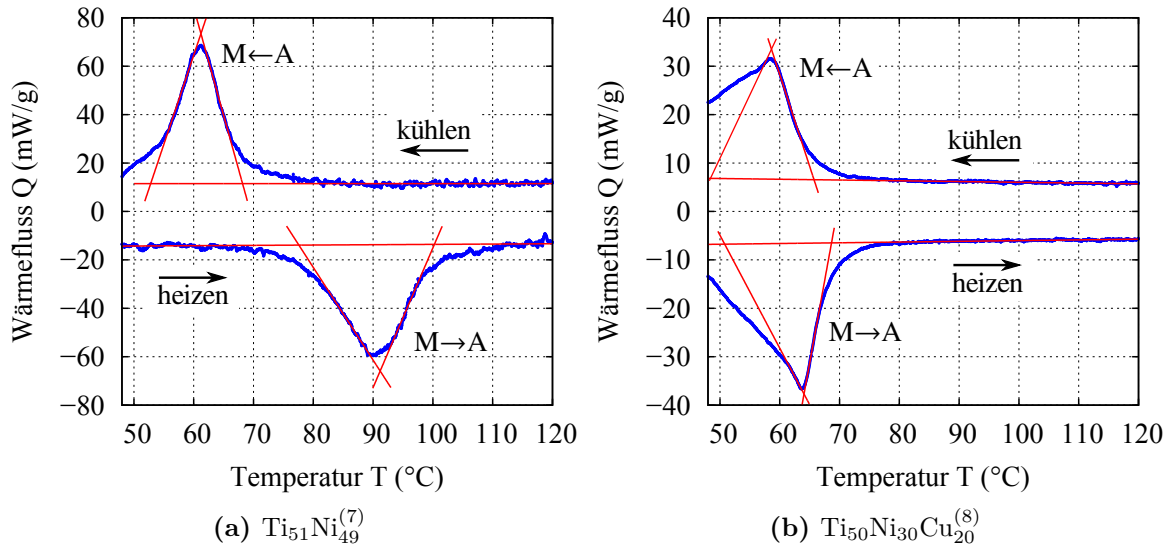


Abbildung 4.9: Messung der Umwandlungstemperaturen mittels DSC für (a) Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und (b) Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$.

Wärmefluss Q und entsprechen damit den Temperaturen mit maximaler Umwandlungsrate. Die Umwandlungshysterese ΔT_H ergibt sich wiederum aus der Differenz zwischen A^* und M^* . Die Messergebnisse sind in Tabelle 4.1 zu finden.

Der Messbereich des verwendeten Kalorimeter beginnt bei etwa 50°C , sodass Änderungen im Wärmefluss in der Nähe dieser Temperatur nicht messbar sind und sich eine künstlich abgeflachte Messkurve ergibt. Dies betrifft hauptsächlich A_f von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ und wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Tabelle 4.1: Umwandlungstemperaturen und thermische Hysterese ΔT_H in $^\circ\text{C}$.

| Probe | A_s | A^* | A_f | M_s | M^* | M_f | ΔT_H |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ | 77,6 | 91,2 | 100,3 | 68,2 | 61,2 | 52,8 | 30,0 |
| $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ | 50,8 | 64,1 | 68,7 | 65,7 | 58,9 | 49,2 | 5,2 |

4.1.6 Zusammenfassung der Probencharakterisierung

In Tabelle 4.2 sind die Eigenschaften der acht charakterisierten Proben zusammengefasst. Neben der Korngröße und dem Umwandlungsverhalten wird außerdem aufgeführt, ob die jeweilige Probe für weitere in-situ Experimente geeignet ist. Ob eine Probe geeignet ist, ergibt sich dabei hauptsächlich aus praktischen Überlegungen: Zum einen sollte die martensitische Phasenumwandlung reversibel stattfinden und eindeutig erkennbar sein. Zum anderen sollte die Korngröße hinreichend groß sein, damit sich wiederum möglichst

Tabelle 4.2: Übersicht der acht charakterisierten Proben.

| Probe | Korngröße | Phasenumwandlung | in-situ TEM geeignet |
|---|-----------|----------------------|----------------------|
| TiNi ⁽¹⁾ | 50 nm | B19' → B2 (unsicher) | nein |
| TiNiCu ⁽²⁾ | 50 nm | B19 → B2 (unsicher) | nein |
| Ti ₅₁ Ni ₄₉ ⁽³⁾ | ≈ 5 μm | R ↔ B2 | eher nein |
| Ti ₅₀ Ni ₃₀ Cu ₂₀ ⁽⁴⁾ | ≈ 5 μm | B2 bei RT | nein |
| TiNi ⁽⁵⁾ | 1–10 μm | B2 bei RT | nein |
| TiNiCu ⁽⁶⁾ | 1–10 μm | B19 ↔ B2 | ja |
| Ti ₅₁ Ni ₄₉ ⁽⁷⁾ | 2–20 μm | B19' ↔ B2 | ja |
| Ti ₅₀ Ni ₃₀ Cu ₂₀ ⁽⁸⁾ | 2–20 μm | B19 ↔ B2 | ja |

großflächige (und einfach zu untersuchende) Habitus-Varianten ausbilden können. Diese Kriterien werden von den Proben 6, 7 und 8 erfüllt. Die Probe Ti₅₁Ni₄₉⁽³⁾ zeigt zwar eine reversible Umwandlung zwischen der R-Phase und der B2-Phase, allerdings liegt sie bei Raumtemperatur bereits zum größten Teil in der B2-Phase vor, wodurch komplexere in-situ Experimente erschwert werden. Deshalb wurden die im Weiteren vorgestellten in-situ Experimente ausschließlich mit den Proben 6,7 und 8 durchgeführt.

4.2 Strahleffekte

Als Strahleffekte werden alle strukturellen Änderungen der untersuchten Proben aufgrund des TEM-Elektronenstrahls bezeichnet. Dabei wird im Folgenden zwischen reversiblen und irreversiblen Änderungen unterschieden. Die in der Literatur beschriebenen irreversiblen Änderungen aufgrund eines TEM-Elektronenstrahls wurden in Abschnitt 2.7 vorgestellt.

4.2.1 Reversible strahlinduzierte Rückumwandlung

In vielen Proben wurde beobachtet, dass sich die Rückumwandlung des Martensits zu Austenit durch ein leichtes Fokussieren des Elektronenstrahls mit der Kondensorlinse einleiten lässt, während ein anschließendes Aufweiten des Elektronenstrahls wieder das ursprüngliche Martensit erzeugt. Diese strahlinduzierte Phasenumwandlung unterscheidet sich nur dadurch von der temperaturinduzierten Phasenumwandlung, dass sie sich auf einen kleinen, dem Elektronenstrahl ausgesetzten Probenbereich beschränkt.

Abbildung 4.10 zeigt die strahlinduzierte Phasenumwandlung von Probe Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀⁽⁸⁾. Die Phasengrenzfläche lässt sich nur durch Variieren der Strahlintensität nanometergenau vor- und zurückbewegen, wobei die Intensität von Abbildung 4.10a bis 4.10b zunimmt und

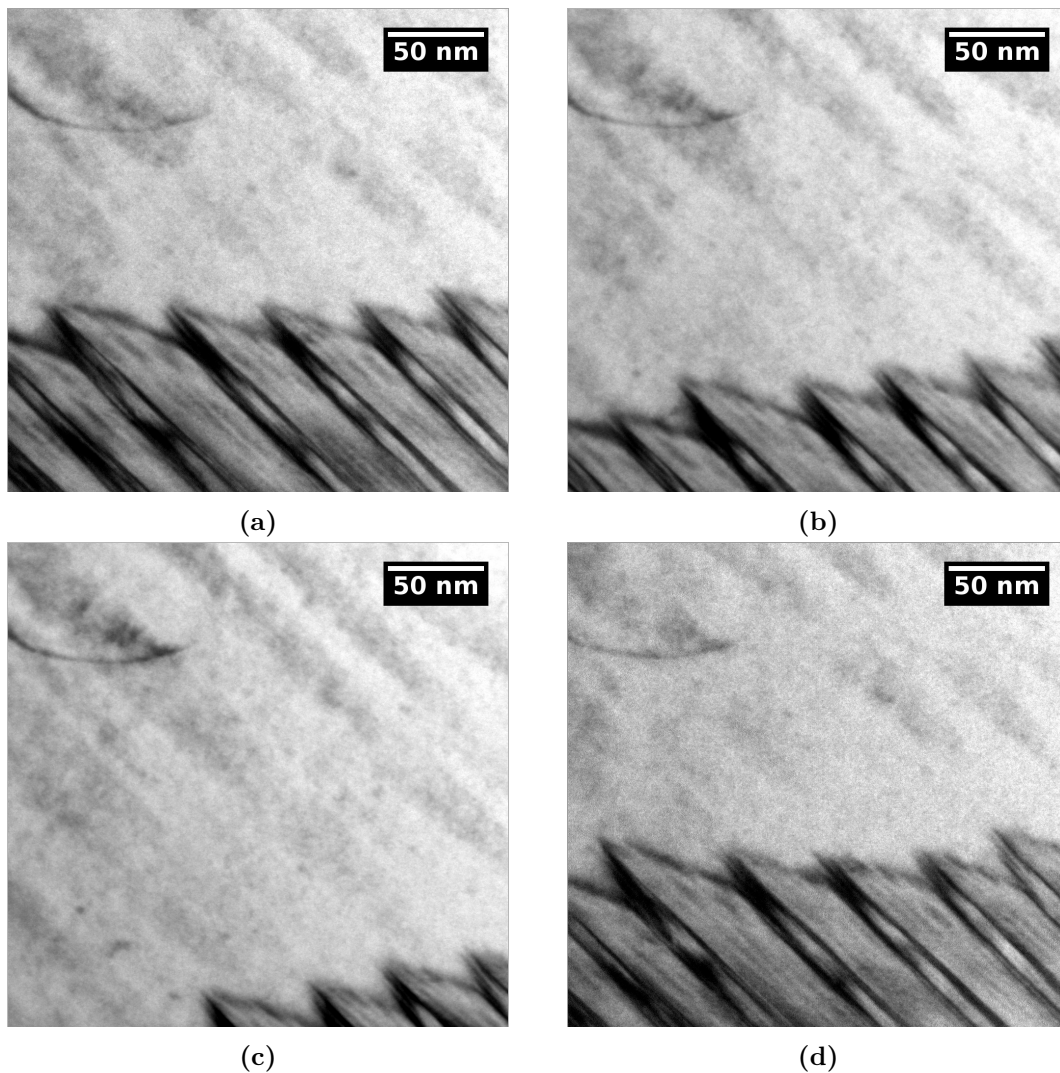


Abbildung 4.10: Strahlinduzierte reversible Rückumwandlung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. Die Strahlintensität nimmt von (a) bis (c) zu und besitzt bei (d) wieder den Anfangswert. Die maximale Elektronenrate liegt bei etwa $8,8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Verwendet wurde ein konventioneller Doppelkipphalter (Video 2).

bei Abbildung 4.10d wieder den Anfangswert besitzt. Dieses Verhalten wurde sowohl in Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$, als auch in Probe $\text{TiNiCu}^{(6)}$ und $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ beobachtet. Eine weitere Auffälligkeit ist, dass die Phasengrenzfläche bei wiederholter strahlinduzierter Phasenumwandlung zugunsten des Austenits verschoben wird, sodass bei gleicher Strahlintensität zunehmend weniger Martensit vorhanden ist. Deshalb kann der beschriebene Effekt nur bis zu einem gewissen Grad als reversibel bezeichnet werden. Eine Beugungsanalyse zeigt keine Auffälligkeiten, die von dem normalen Umwandlungsverhalten abweichen.

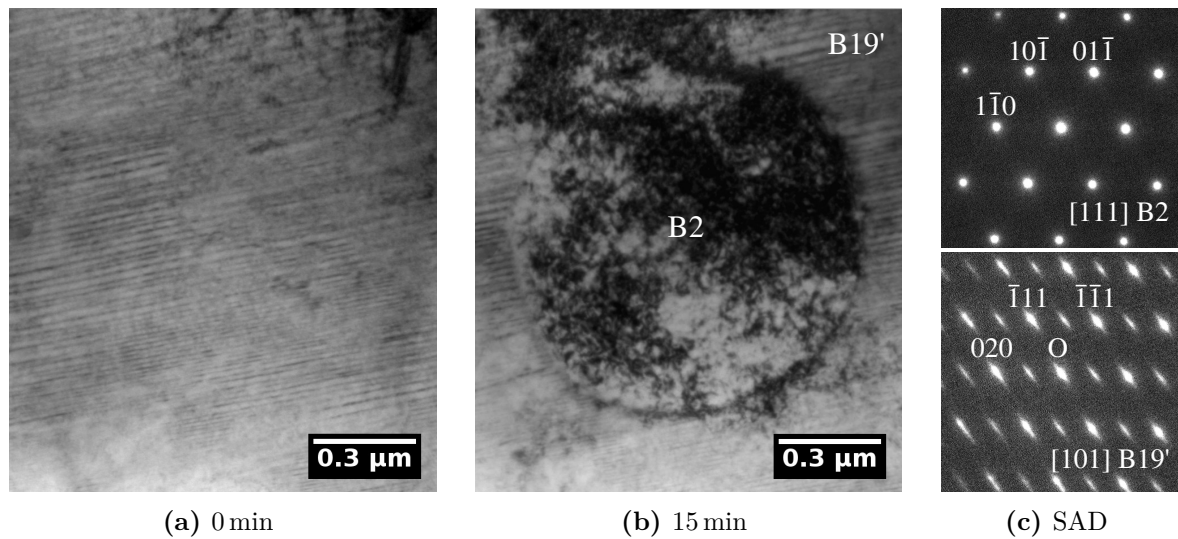


Abbildung 4.11: Strahlinduzierte irreversible Phasenumwandlung von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$. (a) Anfangszustand, (b) nach 15 min bei einer Elektronenrate von etwa $1,2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und (c) Elektronenbeugung. Verwendet wurde ein konventioneller Doppelkipphalter.

4.2.2 Irreversible strahlinduzierte Rückumwandlung

Neben der größtenteils reversiblen strahlinduzierten Rückumwandlung führt ein stark fokussierter Elektronenstrahl mit einer Elektronenrate von etwa $1,2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ zu einer irreversiblen Rückumwandlung. In Abbildung 4.11 ist dieser Vorgang zu sehen. Verglichen mit der Mikrostruktur zu Beginn (Abb. 4.11a) ist nach 15 min intensiver Bestrahlung ein etwa kreisförmiger Bereich ohne Zwillinge zu erkennen, der aus der ursprünglichen Mikrostruktur durch einen stetigen Rückgang der Zwillinge ausgehend vom Punkt höchster Intensität entstanden ist. Mittels Elektronenbeugung zeigt sich, dass der zwillingsfreie Bereich in der B2-Phase vorliegt (Abb. 4.11c). Anders als bei der strahlinduzierten reversiblen Rückumwandlung ist der Rückgang der Zwillinge bei höheren Strahlintensitäten nicht reversibel. Auch lässt sich der hier beschriebene Prozess nicht durch einen thermischen Zyklus mitsamt reversibler Phasenumwandlung des umliegenden Materials umkehren; der bestrahlte Bereich verbleibt unabhängig von der Temperatur in der B2-Phase.

4.2.3 Strahlinduzierte Amorphisierung

Anders als bei der Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ führt ein stark fokussierter Elektronenstrahl bei den kupferhaltigen Proben $\text{TiNiCu}^{(6)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ zu einer Amorphisierung des bestrahlten Bereichs. In Abbildung 4.12 ist eine solche strahlinduzierte Amorphisierung zu sehen.

Dabei wurde der Elektronenstrahl auf die Mitte des gezeigten Probenausschnitts fokussiert und nur für die TEM-Aufnahmen kurzzeitig aufgeweitet. Die erreichte Elektronenrate lag wieder bei etwa $1,2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Verglichen mit der Mikrostruktur zu Beginn des Experiments (Abb. 4.12a) ist nach 5 min Bestrahlung in der Mitte des gezeigten Bildausschnitts die B2-Phase entstanden (Abb. 4.12b). Auf die Angabe der entsprechenden Beugungsbilder wird an dieser Stelle verzichtet. Bei weiterer Bestrahlung ist schließlich eine Amorphisierung der Probe zu beobachten, ausgehend vom Punkt höchster Intensität.

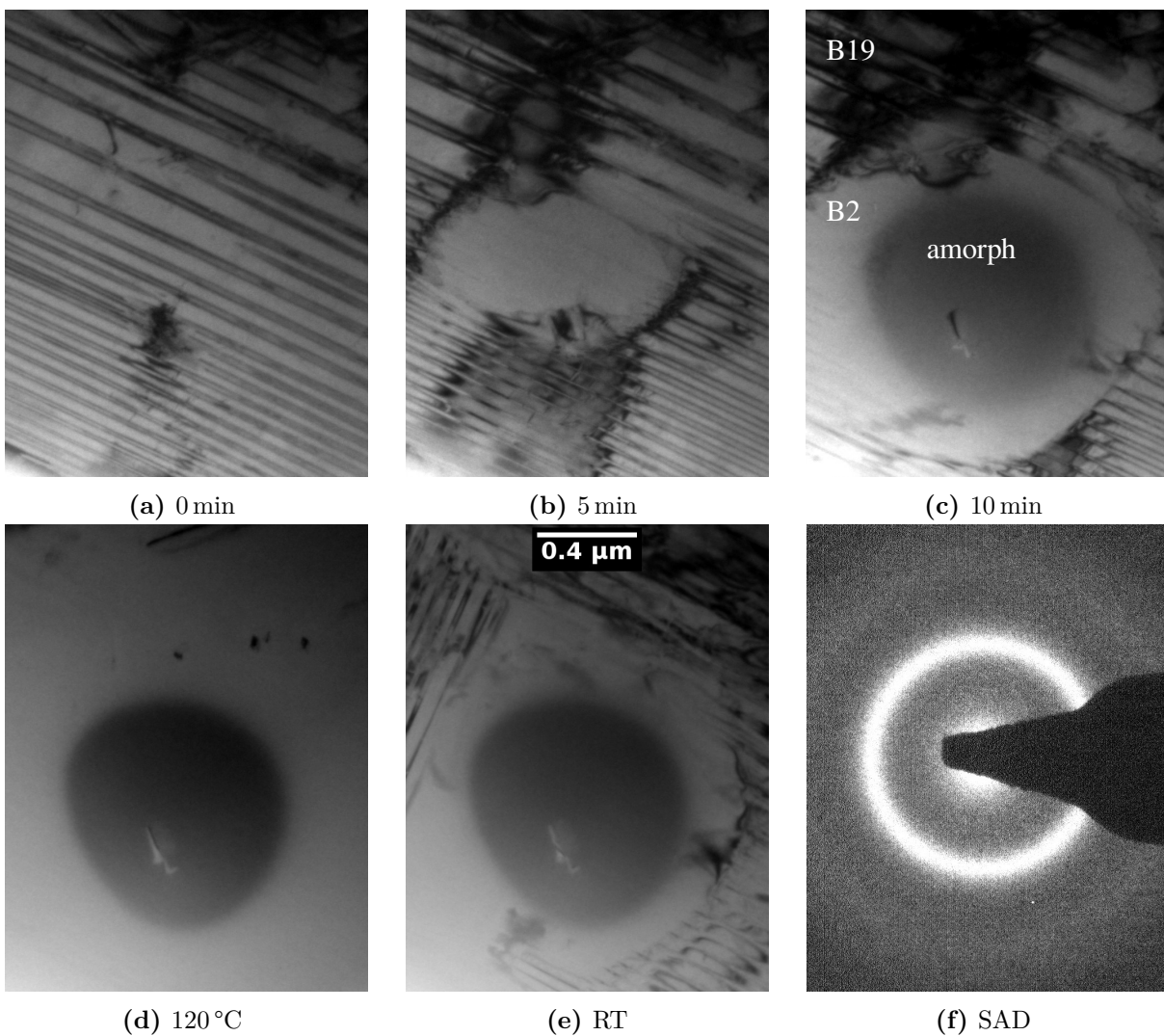


Abbildung 4.12: Strahlinduzierte Amorphisierung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ bei einer Elektronenrate von etwa $1,2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Zu sehen ist (a) – (c) der Einfluss eines stark fokussierten Elektronenstrahls, (d) – (e) die temperaturabhängige Mikrostruktur bei normalen Abbildungsbedingungen und (f) Elektronenbeugung des amorphen Bereichs. Verwendet wurde ein konventioneller Doppelkipphalter.

In Abbildung 4.12c ist der so entstandene amorphe Bereich deutlich durch den dunklen Kontrast zu erkennen, während Abbildung 4.12f das dazugehörige Beugungsbild zeigt.

Für den weiteren Verlauf des beschriebenen Experiments wurde der Elektronenstrahl nur noch im üblichen Maße fokussiert, um den Einfluss der vorangegangenen intensiven Bestrahlung auf die normale thermische Phasenumwandlung untersuchen zu können. Wie in Abbildung 4.12d zu sehen ist, grenzt sich bei 120 °C nur noch der zentrale amorphe Bereich vom umgebenen Material ab, das thermisch erzeugte Austenit ist dagegen nicht von dem strahlinduzierten zu unterscheiden. Bei anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wandelt sich allerdings nur das thermische Austenit in Martensit um, das strahlinduzierte bleibt bestehen.

4.3 Dickeneffekt

In allen untersuchten Formgedächtnislegierungen hat sich gezeigt, dass die Umwandlungstemperaturen mit abnehmender Probendicke ebenfalls abnehmen. Daraus folgt unter anderem, dass hinreichend dünne Probenbereiche auch bei Raumtemperatur immer als Austenit vorliegen, selbst dann, wenn die Martensit-Endtemperatur M_f der makroskopischen Probe deutlich über Raumtemperatur liegt. Einige derjenigen TEM-Aufnahmen, auf die sich diese Aussage stützt, sind in Abbildung 4.13 zu sehen.

Zunächst einmal wurde bei allen Formgedächtnislegierungen beobachtet, dass das Martensit selbst bei Raumtemperatur und ansonsten vollständig abgeschlossener Phasenumwandlung nie den dünnen Rand der TEM-Proben erreicht. Dieses Phänomen ist schon bei einigen der in den vorherigen Abschnitten gezeigten TEM-Aufnahmen zu erkennen gewesen und ist beispielhaft für Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ in Abbildung 4.13a und für Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ in Abbildung 4.13b zu sehen. Die Breite des Austenitrands ist nicht konstant, sondern scheint davon abzuhängen, wie schnell die Dicke der Probe mit zunehmendem Abstand zum Probenrand steigt. Dabei wurde die Probendicke allerdings nur über die TEM-Transparenz abgeschätzt. Dennoch wird die Annahme eines Dickeneffekt durch das beobachtete Verhalten gestärkt, während eine Schädigung oder Verunreinigung des Probenrands als Ursache unwahrscheinlicher wird. Abbildung 4.13c zeigt eine aus Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ hergestellte TEM-Probe, die noch keinem thermischen Zyklus ausgesetzt wurde. Das Martensit hat sich in der makroskopischen Legierung gebildet und wurde demnach noch nicht durch die Geometrie dünner TEM-Proben beeinflusst. Wie deutlich zu erkennen ist, reichen die Zwillinge des Martensits bis an den Rand der Probe heran. Nach einem thermischen Zyklus ist dagegen eine mit Abbildung 4.13b vergleich-

bare Mikrostruktur mit bei Raumtemperatur vorhandenem Austenitrand und schmalere Zwillingen entstanden. Die Abbildungen 4.13a und 4.13b lassen vermuten, dass der bei Raumtemperatur verbleibende Austenitrand bei Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ im Allgemeinen schmaler ist als bei Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. Eine eindeutige Aussage ist allerdings nicht möglich, weil die Breite des Austenitrandes unter anderem auch von der jeweiligen Habitus-Variante und dem unbekanntem Probenquerschnitt abhängt.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Dickeneffekt und der Zwillingsbreite abschätzen zu können, wurde Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ mit dem Gatan Kryohalter untersucht. Die Abbildungen 4.13d und 4.13e zeigen den gleichen Probenausschnitt bei zwei unterschiedlichen Temperaturen, wobei die beiden vorhandenen Habitus-Varianten mit 1 und 2 gekennzeichnet sind. Zum einfacheren Vergleich ist in Abbildung 4.13d die Position der Phasengrenzfläche bei RT und -178°C jeweils mit einer gestrichelten Linie markiert, wobei die Position bei -178°C anhand von Abbildung 4.13e bestimmt wurde. Es lassen sich mehrere Beobachtungen festhalten: Zum einen ist der Austenitrand bei -178°C etwa 50 nm schmaler als bei Raumtemperatur, weil ein Teil des Austenits sich in Martensit umgewandelt hat. Außerdem verzweigt das neu entstandene Martensit der Habitus-Variante 2 bei -178°C in einer baumähnlichen Struktur (weißer Kreis in Abb. 4.13e). Die Zwillinge der Habitus-Variante 1 werden dagegen einfach nur zunehmend schmaler, je näher sie dem Rand der Probe kommen. Unter der Annahme, dass eine abnehmende Probendicke auch zu einer abnehmenden Zwillingsbreite führt, lässt sich das unterschiedliche Verhalten beider Varianten leicht durch die Orientierung der Zwillinge relativ zum Probenrand erklären: Die Zwillinge der Variante 1 laufen parallel zum Probenrand, sodass die Zwillingsbreite ohne ein Verzweigen der einzelnen Zwillinge abnehmen kann. Die Zwillinge der Variante 2 laufen dagegen unter einem Winkel auf den Probenrand zu, sodass ein Verzweigen der einzelnen Zwillinge bei abnehmender Probendicke unvermeidbar ist. Anders ausgedrückt, die Zwillinge von Variante 1 können zum Rand hin kleiner werden, ohne dass sich dafür die Breite eines jeden einzelnen Zwillings ändern muss. Bei Variante 2 ist dies nicht möglich. Das Verzweigen der Zwillinge in der Nähe des Probenrands kann, in geringerem Maße, bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden (Pfeil in Abb. 4.13b). Bei -178°C können dagegen teilweise sehr komplizierte Mikrostrukturen entstehen, wie Abbildung 4.13f zeigt, in der ein dünner Probenbereich mit in Folge stark verzweigten Zwillingen zu sehen ist.

Abbildung 4.13g zeigt in der Mitte einen Probenbereich mit deutlich geringerer Dicke als das umliegende Material, wobei der Übergang vom dicken zum dünnen Bereich sprunghaft stattfindet. Der dünne Bereich ist leicht durch den helleren Kontrast zu er-

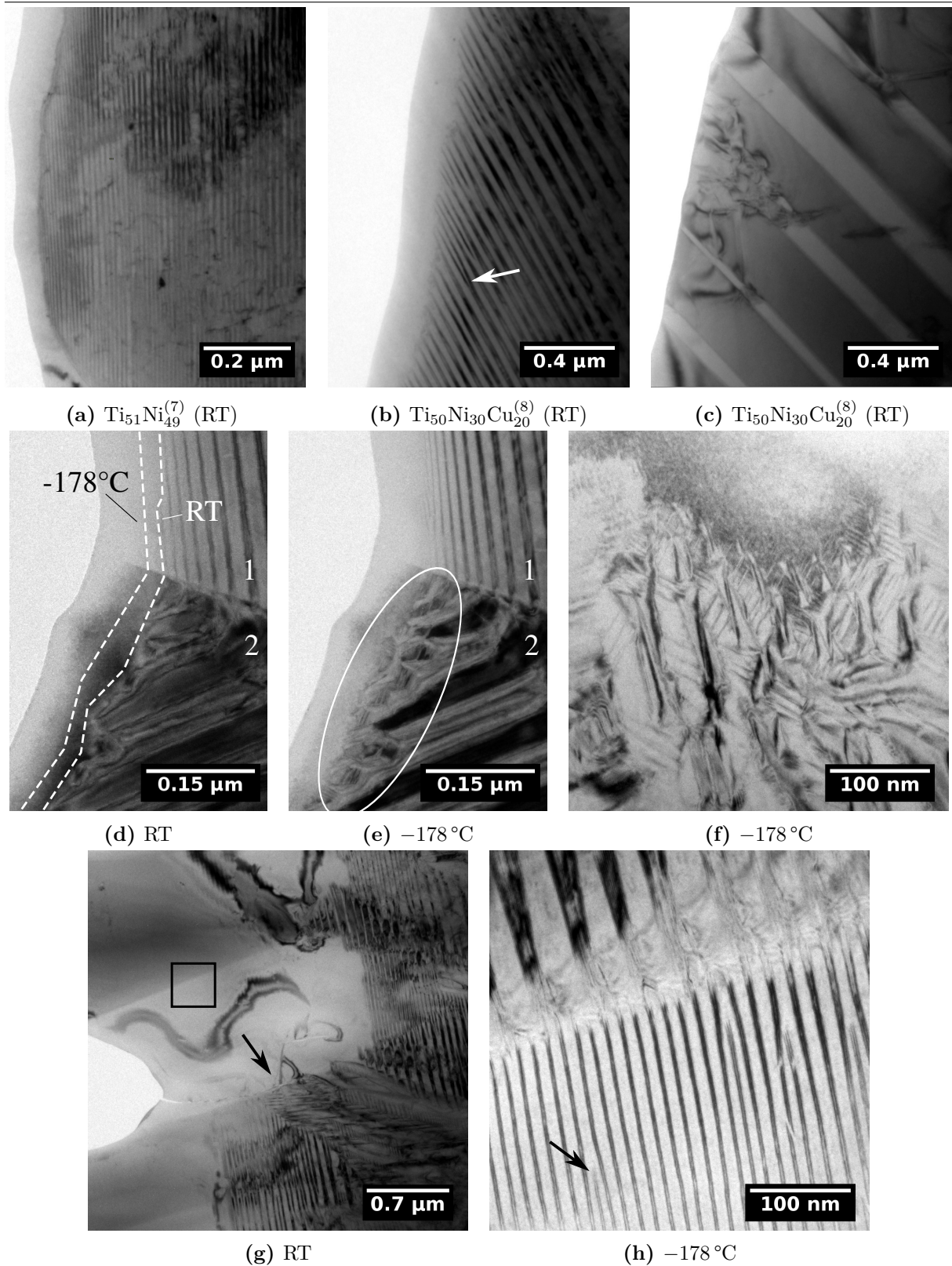


Abbildung 4.13: Bei Raumtemperatur vorliegender Austenitrand für (a) Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und (b) Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. (c) Die initiale Mikrostruktur, die sich in der makroskopischen Legierung gebildet hat. (d)–(h) Dickeneffekt in Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ bei RT und -178°C . Verwendet wurde der Gatan Kryohalter.

kennen. Auffällig ist, dass sich ein Teil der Phasengrenzfläche am Übergang zwischen dem dicken und dem dünnen Bereich orientiert (siehe Pfeil in Abb. 4.13g). Mit anderen Worten, bei Raumtemperatur dringt das Martensit bis zu Beginn des dünnen Bereichs vor, breitet sich allerdings nicht innerhalb diesem aus. In Abbildung 4.13h ist der in Abbildung 4.13g gestrichelt markierte Ausschnitt bei -178 °C zu sehen. Zunächst ist zu beobachten, dass sich das bei Raumtemperatur vorhandene Austenit in Martensit umgewandelt hat. Außerdem ist deutlich zu erkennen, wie die sprunghaft abnehmende Probendicke zu deutlich schmaleren Zwillingen führt. Entlang des Übergangs vom dicken zum dünnen Bereich zweigen sich die einzelnen Zwillinge in 2–3 neue, schmalere Zwillinge auf. Vereinzelt ist ein weiteres Verzweigen der Zwillinge innerhalb des dünnen Bereichs zu erkennen (siehe Pfeil in Abb. 4.13h), was auf eine zusätzliche, graduelle Abnahme der Probendicke schließen lässt. Beim Erwärmen der Proben auf RT findet die Rückumwandlung zu Austenit statt, sodass sich wieder die ursprüngliche Mikrostruktur ergibt.

4.3.1 Keimbildung und Keimwachstum

Alle Phasenumwandlungen beginnen mit der Bildung eines kritischen Keims der neuen Phase, der anschließend solange wächst, bis sich das für die Phasenumwandlung zu Verfügung stehende Material komplett umgewandelt hat. Dabei findet Keimbildung in dem noch nicht umgewandelten Volumen weiterhin statt, sodass verschiedene Körner und komplizierte Mikrostrukturen entstehen können. Entscheidend ist, dass Keimwachstum ohne Keimbildung nicht möglich ist.

Alle bislang in der vorliegenden Arbeit gezeigten Phasenumwandlungen zeigen Keimwachstum und nicht Keimbildung. Die Ursache dafür ist der Dickeneffekt, der bei den typischerweise keilförmigen Probenquerschnitten dazu führt, dass bereits vorhandenes Martensit aus den dicken, nicht TEM-transparenten Bereichen in den untersuchten Probenausschnitt hineinwächst. Dabei lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob die Keimbildung außerhalb des sichtbaren Probenbereichs stattfindet oder ob bei der vorangegangenen Temperaturerhöhung nicht umgewandeltes Martensit als Keim dient. Es gibt genau zwei Fälle, in denen sich Keimbildung direkt beobachten lässt: Zum einen, wenn die Reaktionsfront auf eine Austenitkorngrenze trifft. In dem Falle kann das ursprüngliche Martensit nicht weiter wachsen und es bildet sich an der Korngrenze eine neue Variante. Tatsächlich hat sich experimentell gezeigt, dass Korngrenzen in Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen energetisch günstige Nukleationszentren für Martensit darstellen [136].

Keimbildung des Martensits im Inneren eines Austenitkorns wurde im Rahmen der

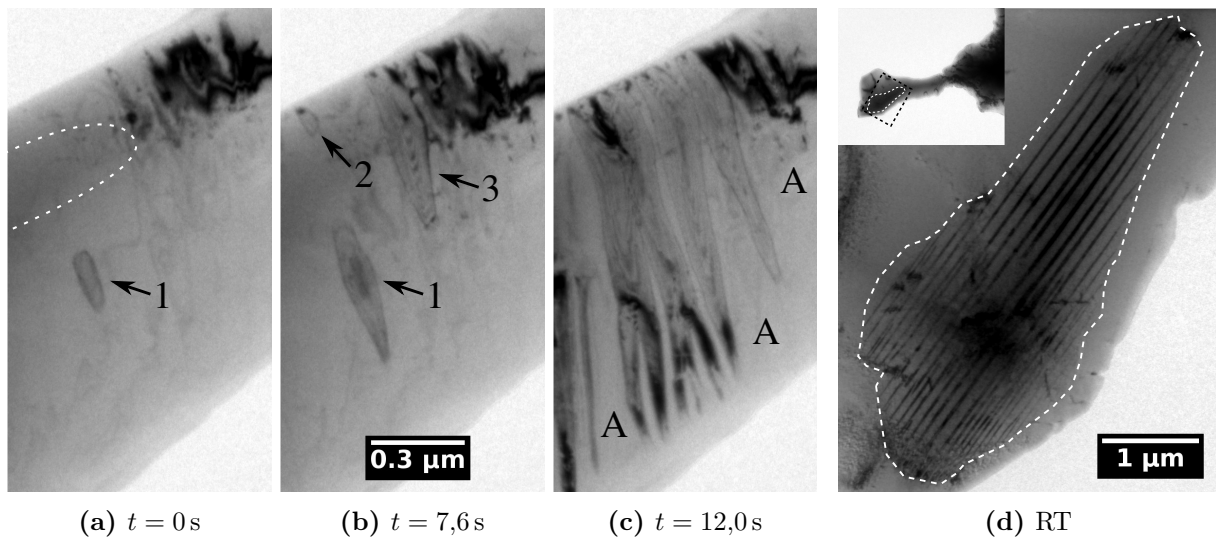


Abbildung 4.14: (a)–(c) Hinumwandlung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. Aufgrund des Dickeneffekts findet die Keimbildung im sichtbaren Probenausschnitt und unbeeinflusst vom Rest der Probe statt. (d) Ein weiteres Beispiel für isolierte Keimbildung und -wachstum. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter.

vorliegenden Arbeit dagegen eher selten beobachtet. Interessanterweise gibt es einige Sonderfälle, in denen es gerade der Dickeneffekt ermöglicht, dass die Keimbildung abseits von Korngrenzen und in einem TEM-transparentem Volumen stattfindet. Dies passiert, wenn ein einkristalliner Probenbereich vollständig von dünnerem Material umgeben ist. Dann beginnt die Phasenumwandlung zuerst in dem dickeren, zentralen Bereich, bevor sich die Reaktionsfront mit sinkender Temperatur in das umliegende, dünnere Material ausbreitet. Solche lokalen Maxima der Probenstärke entstehen manchmal während der Probenpräparation mit der PIPS und eignet sich somit gut, um den Zusammenhang zwischen Keimbildung und -wachstum zu untersuchen.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.14a bis 4.14c zeigen die martensitische Umwandlung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ bei sinkender Temperatur für einen solchen Probenbereich. Da mit dem Heizhalter von Gatan gearbeitet wurde, sind genaue Temperaturangaben nicht möglich. Die Abkühlrate lag allerdings bei etwa $0,2\text{--}1\text{ }^\circ\text{C/s}$ und die Belichtungszeit bei 200 ms. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 4.14a zeigt den unmittelbaren Beginn der Phasenumwandlung. Mittig im gezeigten Probenausschnitt hat sich ein kleiner Bereich Martensit gebildet, mit einer 1 markiert. Da der Probenausschnitt zum Zeitpunkt der vorangegangenen Aufnahme noch vollständig als Austenit vorlag, hat sich das Martensit demnach innerhalb einer Zeitspanne von etwa 200 ms und einer Temperaturdifferenz von $0,04\text{--}0,2\text{ }^\circ\text{C}$ gebildet. An dieser Stelle sollte verdeutlicht werden, dass Abbildung 4.14a

nicht den eigentlichen, mikroskopischen Prozess der Keimbildung zeigt. Stattdessen ist eine Martensitvariante zu sehen, die bereits auf eine Größe von etwa 100 nm angewachsen ist. Dennoch erlaubt es die ungewöhnliche Probengeometrie – anders als bei den vorangegangenen Experimenten – den Ort der Keimbildung vergleichsweise genau zu bestimmen. So fand die Keimbildung abseits von Korngrenzen oder anderen sichtbaren Defekten statt. Ob es sich hierbei tatsächlich um homogene Keimbildung handelt, ist allerdings offen, weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein mit konventionellem TEM nicht sichtbarer Defekt als Nukleationszentrum gedient hat. Hinzu kommt die Oberfläche der TEM-Proben, die ebenso als Ort für heterogene Keimbildung in Frage kommt. Tatsächlich spricht vieles für eine heterogene Keimbildung, weil sich der Keim nicht in dem Bereich mit höchster Probendicke gebildet hat, sondern einige 100 nm abseits davon. Der Bereich höchster Probendicke ist in Abbildung 4.14a anhand des etwas dunkleren Kontrasts zu erkennen und wurde mit einer weiß gestrichelten Linie markiert. Der schwarze Kontrast in der oberen rechten Ecke ist auf Biegekonturen zurückzuführen.

Die TEM-Aufnahme in Abbildung 4.14b zeigt zwei weitere isolierte Martensitvarianten, wobei sich Variante 2 zu einem Zeitpunkt zwischen der gezeigten und der unmittelbar vorangegangenen TEM-Aufnahme gebildet hat, während Variante 3 bereits seit einigen TEM-Aufnahmen vorhanden und genau wie Variante 1 gewachsen ist. Die Tatsache, dass neben der ersten Variante noch zwei weitere entstanden sind, die sich ebenso abseits des Bereichs mit der höchsten Probendicke befinden, bekräftigt die Annahme, dass es sich hierbei um heterogene Keimbildung handelt.

Abbildung 4.14c zeigt die Mikrostruktur bei Raumtemperatur. Das Martensit bedeckt nun einen Großteil des sichtbaren Probenausschnitts, wobei die mit A markierten Bereiche aufgrund des Dickeneffekts weiterhin als Austenit vorliegen. Im unteren Teil des gezeigten Probenausschnitts ist die für den Dickeneffekt typische Aufspaltung der Zwillinge zu sehen. Die Zwillinge sind nicht wie sonst üblich geradlinig, sondern weisen aufgrund der gewählten Abbildungsbedingungen und Probenorientierung eine wellenförmige Kontur auf, die der Grenzfläche zwischen den Zwillingen und der Probenoberfläche entspricht.

Abbildung 4.14d zeigt ein weiteres Beispiel, bei dem es ein lokales Maximum der Probendicke ermöglicht, den Ort der Keimbildung direkt zu beobachten. Der sichtbare Probenausschnitt zeigt eine einzelne, vergleichsweise große Martensitvariante, die vollständig von Austenit umgeben ist und sich unabhängig von der im übrigen Probenmaterial ablaufenden Phasenumwandlung gebildet hat.

4.4 Einfluss von Defekten auf die Umwandlungsdynamik

Als Umwandlungsdynamik wird die Art und Weise bezeichnet, mit der sich die Reaktionsfront der martensitischen Phasenumwandlung fortbewegt. Es ist leicht einzusehen, dass der Einfluss von Defekten auf die Umwandlungsdynamik von essentieller Bedeutung für den Einsatz von Formgedächtnismaterialien als Funktionswerkstoff ist.

4.4.1 Vorbemerkungen

Ausgehend von den Ergebnissen des letzten Abschnitts sollte sich die Reaktionsfront innerhalb einer Habitus-Variante immer kontinuierlich fortbewegen, weil der Dickeneffekt in TEM-Proben mit nicht homogener Dicke zu einer graduellen, lateralen Änderung der Umwandlungstemperaturen führt. Selbst im Falle einer TEM-Probe mit homogener Temperatur ist bei einer stetigen Temperaturänderung zu erwarten, dass sich die Reaktionsfront kontinuierlich und ohne Sprünge vom dicken zum dünnen Probenbereich fortbewegt. Wie im Abschnitt 4.1.4 bei der Charakterisierung der beiden Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ bereits erwähnt wurde, lassen sich neben der kontinuierlichen Bewegung allerdings dennoch oft Sprünge der Reaktionsfront beobachten. Ein Sprung bezeichnet im Folgenden eine ruckartige Bewegung der Phasengrenzfläche innerhalb der Zeitspanne zwischen zwei aufeinander folgenden TEM-Aufnahmen. Zu solchen Sprüngen kommt es genau dann, wenn sich die Reaktionsfront mit einer Geschwindigkeit bewegt, die mit der typischen Belichtungszeit einer TEM-Kamera nicht aufnehmbar ist.

4.4.2 Sprünge der Reaktionsfront ohne sichtbare Ursache

In vielen Fällen lassen sich Sprünge der Reaktionsfront nicht mit sichtbaren Defekten oder anderen Auffälligkeiten der Mikrostruktur in Verbindung bringen, wie Abbildung 4.15 exemplarisch zeigt. Zu sehen ist die Bewegung einer Reaktionsfront in Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ bei einer konstanten Temperaturerhöhung von $0,1^\circ\text{C}/\text{s}$. Eingesetzt wurde der Heizhalter von DENSSolutions. Unter den einzelnen TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.15 ist die jeweilige Temperaturdifferenz ΔT_d zur vorherigen Aufnahme angegeben, um Änderungen der Mikrostruktur einfacher mit Änderungen der Temperatur vergleichen zu können. Die Genauigkeit der Temperaturmessung mit dem DENSSolutions Heizhalter wird in Abschnitt 5.1.6 diskutiert.

Abbildung 4.15a zeigt denjenigen Zeitpunkt, zu dem die Reaktionsfront etwa die Hälfte des gezeigten Bildausschnitts mit einer kontinuierlichen Bewegung von rechts nach links

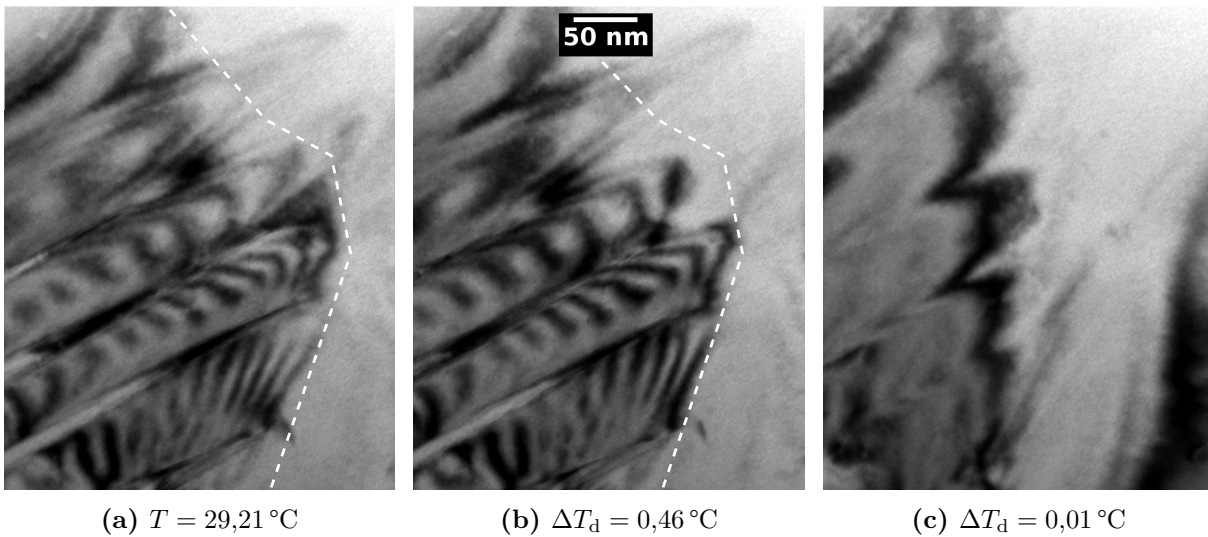


Abbildung 4.15: Rückumwandlung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. (a), (b) gleichmäßige Bewegung und (c) ruckartiger Sprung der Reaktionsfront. Verwendet wurde der DENSSolutions Heizhalter (Video 3).

durchquert hat. Die Phasengrenzfläche ist aufgrund der Abbildungsbedingungen nicht eindeutig zu erkennen, wurde aber näherungsweise mit einer gestrichelten Linie markiert. Das Martensit befindet sich auf der linken, das Austenit auf der rechten Seite. Die erste Abweichung vom erwarteten Verhalten ergibt sich nach einer Temperaturerhöhung von $0,46\text{ °C}$. Wie in Abb. 4.15b zu sehen ist, hat sich die Mikrostruktur kaum verändert. Insbesondere ist die Phasenumwandlung nicht weiter vorangeschritten, obwohl vorangegangene, vergleichbare Temperaturerhöhungen einen deutlichen Einfluss auf die Position der Reaktionsfront hatten. Nach einer weiteren Temperaturerhöhung von nur $0,01\text{ °C}$ ergibt sich der in Abbildung 4.15c gezeigte Zustand. Die Reaktionsfront hat sich sprunghaft um über 100 nm nach links bewegt und befindet sich jetzt nahezu vollständig außerhalb des gezeigten Bildausschnitts. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass die beiden Abbildungen 4.15b und 4.15c zwei unmittelbar aufeinander folgende TEM-Aufnahmen sind, die jeweils mit einer Belichtungszeit von 100 ms an derselben Stelle aufgenommen wurden. Mit anderen Worten, die ruckartige Bewegung der Reaktionsfront findet innerhalb einer Zeitspanne von deutlich weniger als 100 ms statt.

Insgesamt ergibt sich so folgendes Bild: Zunächst bewegt sich die Reaktionsfront kontinuierlich voran, kommt dann aber ohne sichtbare Ursache zum Stehen. Erst nachdem die Temperatur weiter angestiegen ist, springt die Reaktionsfront ruckartig voran.

4.4.3 Stabilisierung des Martensits durch Versetzungen

In Abbildung 4.16 ist erneut die Bewegung einer Reaktionsfront der Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ ⁽⁸⁾ zu sehen, wobei die ersten drei TEM-Aufnahmen die Hinumwandlung beim Abkühlen der Probe und die letzten drei die Rückumwandlung beim Erwärmen der Probe zeigen. Die Rate der Temperaturänderung beträgt in beiden Fällen $0,1\text{ }^\circ\text{C/s}$ und die Belichtungszeit der CCD-Kamera 100 ms . Unter den einzelnen TEM-Aufnahmen ist die wieder jeweilige Temperaturdifferenz ΔT_d zur vorherigen Aufnahme angegeben. Eine negative Differenz

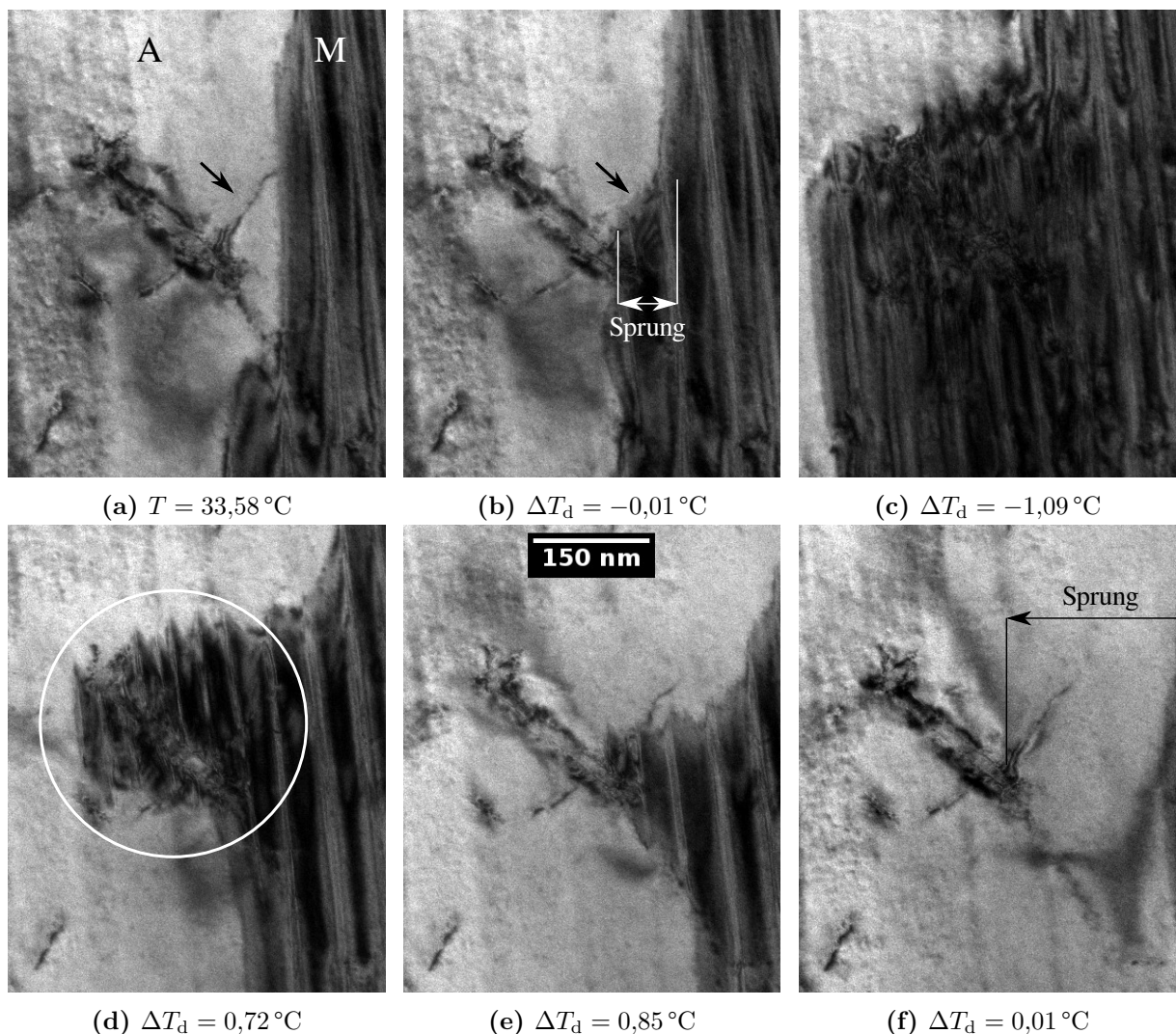


Abbildung 4.16: (a)–(c) Hinumwandlung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ ⁽⁸⁾. In (b) springt die Reaktionsfront an die Versetzungen heran. (d)–(f) Rückumwandlung des gleichen Probenausschnitts. In (e) bleibt die Reaktionsfront an den Versetzungen hängen, in (f) löst sie sich schließlich sprunghaft. Verwendet wurde der DENSSolutions Heizhalter (Video 4).

entspricht einer Temperaturabnahme. In der Mitte des gezeigten Probenausschnitts befinden sich mehrere Versetzungen, die die Reaktionsfront während der Phasenumwandlung passieren muss. Anders als die Temperaturerhöhung ist die Bewegung dabei allerdings nicht gleichmäßig, sondern wird durch die Versetzungen deutlich beeinflusst, wie in Abbildung 4.16 zeigt.

In Abbildung 4.16a liegt der sichtbare Probenausschnitt noch zum größten Teil als Austenit vor, die Versetzungen befinden sich in der Mitte der TEM-Aufnahme. Das Martensit hat sich im Vorfeld mit einer kontinuierlichen Bewegung an die Versetzungen angenähert und füllt zum Zeitpunkt der TEM-Aufnahme etwa ein Drittel des Bildausschnitts aus. Abbildung 4.16b zeigt diejenige TEM-Aufnahme, die unmittelbar nach der ersten aufgenommen wurde. Trotz der geringen Temperaturabsenkung von nur $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat sich die Reaktionsfront sprunghaft fortbewegt und verläuft nun genau entlang der Versetzungslinien. Besonders deutlich ist das an derjenigen Versetzung zu erkennen, die in den beiden Abbildungen 4.16a und 4.16b mit einem Pfeil markiert wurde. Im Laufe des weiteren Abkühlens bewegt sich die Reaktionsfront mit einer Mischung aus kontinuierlicher Bewegung und ruckartigen Sprüngen voran, bis sich die in Abbildung 4.16c sichtbare Mikrostruktur eingestellt hat.

Die anschließende Rückumwandlung ermöglicht einige weitere interessante Beobachtungen. Nach einer Temperaturerhöhung von $0,72\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat sich die Reaktionsfront erwartungsgemäß zurück nach rechts bewegt (Abb. 4.16d). Auffällig ist, dass der Bereich um die Versetzungen herum weiterhin als Martensit vorliegt, in Abbildung 4.16b mit einem weißen Kreis markiert, obwohl die Phasengrenzfläche ober- und unterhalb bereits deutlich weiter vorangeschritten ist. Im Laufe der weiteren Temperaturerhöhung löst sich die Reaktionsfront schließlich mit einem Sprung von den äußeren Versetzungen (nicht gezeigt). Anschließend wiederholt sich dieser Vorgang: Zunächst bleibt die Reaktionsfront an den Versetzungen hängen, obwohl sie sich ober- und unterhalb kontinuierlich voran bewegt (Abb. 4.16e), dann löst sie sich ruckartig und springt nach rechts (Abb. 4.16f).

Das vorgestellte Experiment zeigt deutlich, dass Versetzungen eine stabilisierende Wirkung auf die B19-Phase der Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ ausüben können. Die Reaktionsfront wurde sowohl während der Hin- als auch während der Rückumwandlung zugunsten des Martensits beeinflusst, während ein Unterdrücken der Martensitbildung in dem beschriebenen Experiment dagegen nicht beobachtet werden konnte.

4.4.4 Unterdrückung der Martensitbildung durch Versetzungen

Abbildung 4.17 zeigt ein weiteres Experiment zum Einfluss von Versetzungen auf die Umwandlungsdynamik von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. Dabei kam der Heizhalter von Gatan zum Einsatz, sodass keine genaue Temperaturangaben möglich sind. Im Gegensatz zur im letzten Abschnitt beschriebenen Stabilisierung des Martensits kann ein anderer durch Versetzungen vermittelter Effekt beobachtet werden. Die anfängliche Mikrostruktur ist in Abbildung 4.17a zu sehen. Der sichtbare Probenausschnitt liegt vollständig als Auste-

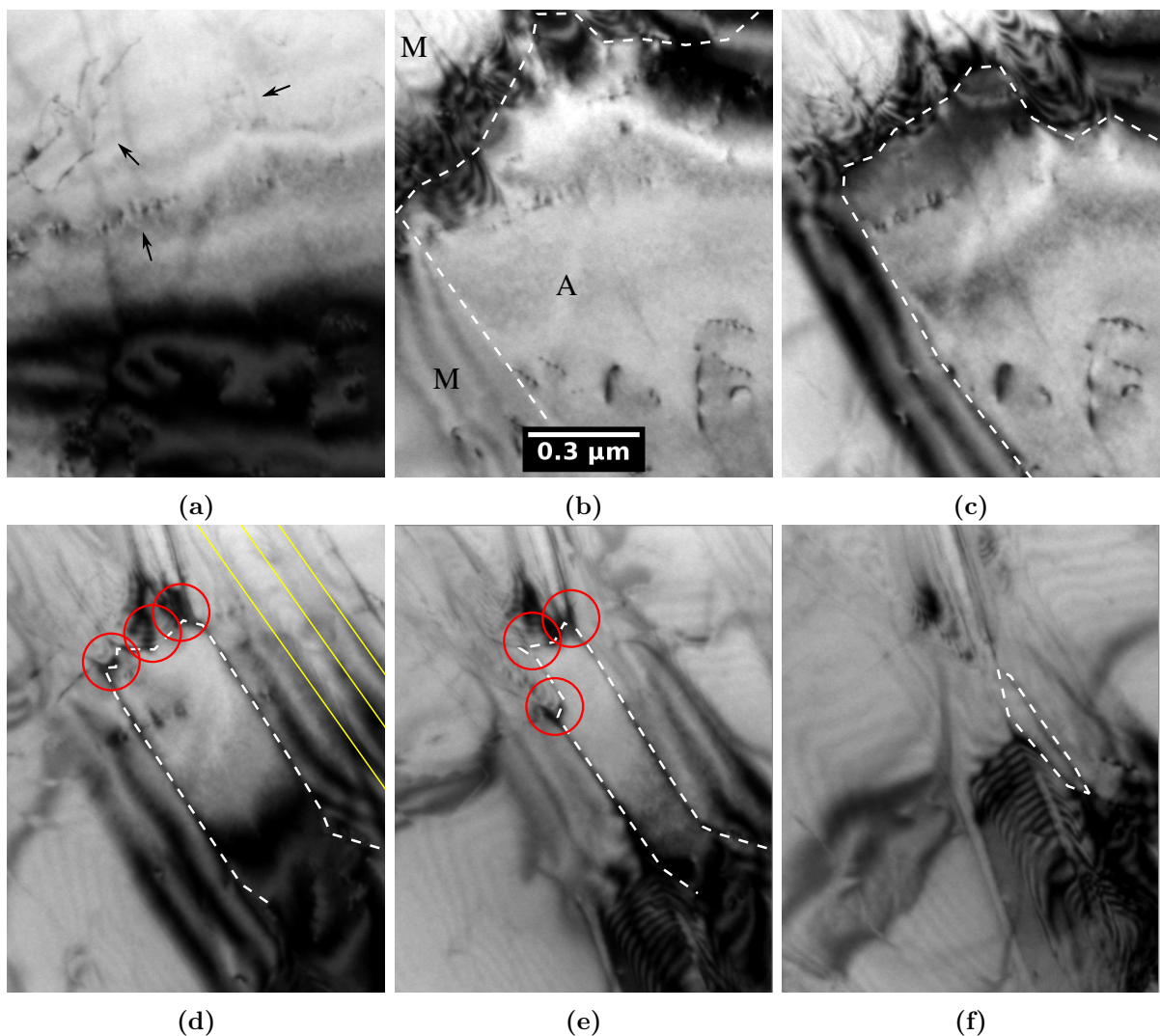


Abbildung 4.17: Einfluss von Versetzungen auf die Hinumwandlung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. (b), (c) Die Reaktionsfront wird von den Versetzungen gestoppt und (d), (e) erreicht den zentralen Probenbereich schließlich aus seitlicher Richtung kommend. Verwendet wurde der Gatan Heizhalter (Video 5).

mit vor, außerdem sind Versetzungslinien zu erkennen, von denen einige mit einem Pfeil markiert wurden. Im Laufe des weiteren Experiments wird die Temperatur gleichmäßig herabgesetzt, sodass sich das Austenit zu Martensit umwandelt. In Abbildung 4.17b hat die Reaktionsfront die ersten Versetzungen oben links im gezeigten Bildausschnitt erreicht. Auffällig ist, dass sich der Probenbereich unten links bereits in Martensit umgewandelt hat, obwohl der zentrale Bereich weiterhin als Austenit vorliegt. Mit fortschreitender Phasenumwandlung ist zu erkennen, dass die Reaktionsfront von den Versetzungen aufgehalten wird, sodass sich das Austenit mittig im sichtbaren Probenausschnitt erst deutlich verzögert in Martensit umwandelt (Abb. 4.17c bis 4.17f). In den Abbildungen 4.17d und 4.17e wurden diejenigen Martensitspitzen markiert, deren unterdrückte Bewegung maßgeblich zur verzögerten Phasenumwandlung beiträgt. Die typischen Martensitzwillinge sind aufgrund ungünstiger Abbildungsbedingungen nur schlecht zu erkennen und wurden in Abbildung 4.17d durch gelbe Linien markiert. Interessant ist, dass die anfängliche Bewegung der Reaktionsfront durch die Versetzungen unterbunden wird, wodurch das Martensit den zentralen Bereich des sichtbaren Probenausschnitts schließlich aus zwei unterschiedlichen Richtungen erreicht.

Insgesamt zeigt das vorgestellte Experiment deutlich, dass Versetzungen die Bewegung der Reaktionsfront während der Hinumwandlung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ unterdrücken können. Es ist an dieser Stelle offen, auf welche Weise die Rückumwandlung beeinflusst worden wäre, weil kein erneutes Erwärmen des untersuchten Probenausschnitts vorgenommen wurde.

4.5 Umwandlungsermüdung

Die Experimente zur Umwandlungsermüdung zielen darauf ab, den Einfluss der Umwandlungsermüdung auf die Mikrostruktur von Formgedächtnislegierungen zu untersuchen. Dabei geht es weniger um die reversible Bewegung der Reaktionsfront während eines einzelnen thermischen Zyklus, wie in den bisher vorgestellten Ergebnissen, sondern um irreversible Änderungen der Mikrostruktur aufgrund einer hohen Anzahl thermischer Zyklen. Die Umwandlungsermüdung wurde in Abschnitt 2.6 erläutert. Die Untersuchungen zur Umwandlungsermüdung wurden ausnahmslos mit dem STM-Halter von Nanofactory durchgeführt. Wie sich der STM-Halter als Heizhalter verwenden lässt, wurde in Abschnitt 3.5.2 beschrieben. Die Methode basiert darauf, dass die STM-Spitze in mechanischen Kontakt mit der Probe gebracht wird, sodass eine angelegte elektrische Spannung zum Jouleschen Heizen des umgebenden Probenmaterials führt.

4.5.1 Erscheinungsbild der Phasenumwandlung

Die in den Ermüdungsexperimenten eingesetzte Heizrate liegt mehrere Größenordnungen über den Heizraten der bisher vorgestellten in-situ Experimente, wie im Folgenden gezeigt wird. Dadurch legt die Reaktionsfront während der endlichen Belichtungszeit der TEM-Kamera eine signifikante Distanz zurück, sodass sich das Erscheinungsbild der Phasenumwandlung von dem bisherigen unterscheidet. Die Bedeutung der Belichtungszeit bei der Untersuchung von dynamischen Prozessen wurde in Abschnitt 3.5.3 erläutert.

Die zum zyklischen Heizen verwendete Spannung besaß in allen Ermüdungsexperimenten ein einfaches Rechteckprofil. Dafür wurde für eine Zeitspanne von 0,5 s die sogenannte kritische Spannung U_c angelegt, gefolgt von 1 s ohne Spannung. Die kritische Spannung U_c ist diejenige Spannung, bei der sich der sichtbare Probenausschnitt aufgrund

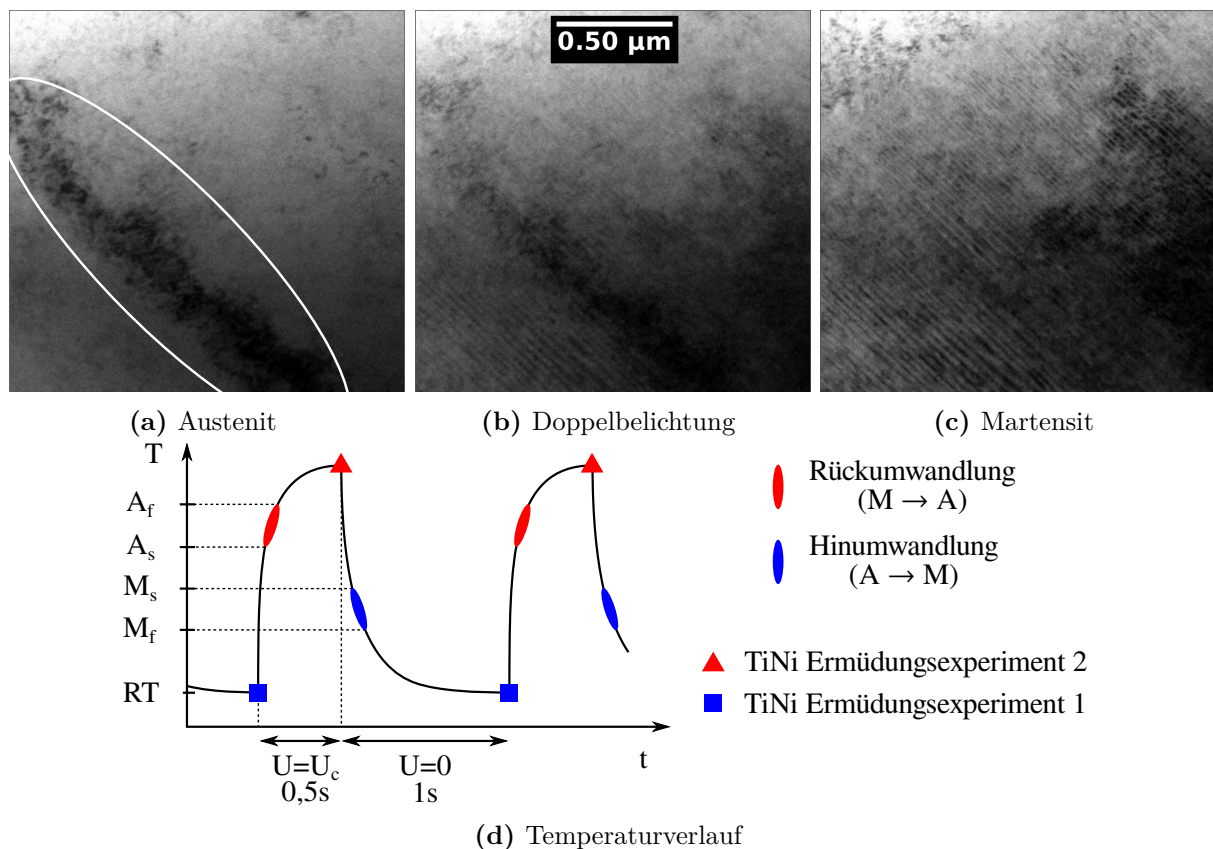


Abbildung 4.18: (a)–(c) Drei unmittelbar aufeinander folgende TEM-Aufnahmen, die die Hin- und Rückumwandlung von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ mit den Parametern der Ermüdungsexperimente zeigen. In (a) liegt der sichtbare Probenausschnitt als Austenit und in (c) bereits als Martensit vor. Die Doppelbelichtung in (b) zeigt, dass die Phasenumwandlung innerhalb der Zeitspanne einer TEM-Aufnahme stattfindet. (d) Skizze des aus dem Spannungsprofil resultierenden Temperaturverlaufs. Verwendet wurde der STM-Halter.

der Jouleschen Wärme vollständig in Austenit umwandelt. Sie lässt sich für ein gegebenes Ermüdungsexperiment bestimmen, indem eine langsame Temperaturrampe von 0,1 V/s angelegt wird, bis die Phasenumwandlung abgeschlossen ist. Die kritische Spannung und der resultierende kritische Strom variieren je nach Experiment, liegen aber üblicherweise im Bereich von 1–3 V und 3–5 mA. Insgesamt ergeben sich so alternierende Heiz- und Kühlphasen mit 40 Zyklen/min.

Zunächst ist zu klären, wie die Proben auf die abrupten Spannungsänderungen reagieren und ob die Temperatur dem Spannungsverlauf sowohl während der Heizphase als auch während der Kühlphase hinreichend schnell folgt. Die TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.18a bis 4.18c zeigen den gleichen Bereich von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Zu sehen ist derjenige Teil der Kühlphase, in dem die Umwandlung von Austenit zu Martensit stattfindet. Die gezeigten TEM-Aufnahmen wurden unmittelbar nacheinander erstellt und spiegeln damit die Zeitauflösung der TEM-Kamera wieder. Es wurde mit einer Belichtungszeit von 200 ms gearbeitet. Die erste TEM-Aufnahme zeigt einkristallines Austenit (Abb. 4.18a), die dritte dagegen eine einzelne Martensitvariante (Abb. 4.18c). Entscheidend ist die mittlere TEM-Aufnahme, die als Doppelbelichtung sowohl das vorangegangene Austenit als auch das nachfolgende Martensit zeigt (Abb. 4.18b). Dies wird unter anderem dadurch deutlich, dass in Abbildung 4.18b sowohl die in Abbildung 4.18a markierte Biegekontur als auch die in Abbildung 4.18c sichtbaren Zwillinge zu erkennen sind. Die Zwillinge sind in Abbildung 4.18b vor allem in der linken unteren Ecke zu sehen. Da die TEM-Kamera die Intensität des Elektronenstrahls über die gesamte Belichtungszeit hinweg summiert, entsteht eine Doppelbelichtung genau dann, wenn der sichtbare Probenausschnitt zu Beginn der Belichtungszeit als Austenit und am Ende als Martensit vorliegt. Eine ähnliche Doppelbelichtung ist während der Heizphasen zu beobachten. Tatsächlich verläuft die Rückumwandlung von Martensit zu Austenit mittels Joulescher Wärme zwar umgekehrt zur Hinumwandlung, aber ansonsten nahezu identisch, weshalb auf eine Angabe der entsprechenden TEM-Aufnahmen verzichtet wurde. Wichtig ist nun die Tatsache, dass in allen Ermüdungsexperimenten nie mehr als eine einzelne Doppelbelichtung für jede Heiz- bzw. Kühlphase vorgefunden wurde. Es folgt, dass die Zeitdauer der Phasenumwandlung kleiner sein muss als die Belichtungszeit der TEM-Kamera. Es kann dagegen nicht festgestellt werden, ob sich die Reaktionsfront ruckartig oder kontinuierlich fortbewegt hat. Insgesamt markiert eine Doppelbelichtung so den ungefähren Zeitpunkt der Phasenumwandlung, während die eigentliche Bewegung der Reaktionsfront nicht betrachtet werden kann, weil die Belichtungszeit der TEM-Kamera groß ist im Vergleich zur Dauer der Phasenumwandlung.

Damit lässt sich der aus der Rechteckspannung resultierende Temperaturverlauf qualitativ abschätzen (Abb. 4.18d): Die Probertemperatur folgt dem Spannungsverlauf schnell genug, um eine Rate von 40 Umwandlungen/min zu ermöglichen, außerdem macht die für die Phasenumwandlung benötigte Zeitspanne nur einen Bruchteil der Heiz- bzw. Kühlphase aus. Da es bei den Ermüdungsexperimenten nicht um den Verlauf der Phasenumwandlung während eines einzelnen thermischen Zyklus geht, sondern vielmehr darum, wie sich die bei gleicher Temperatur vorliegende Mikrostruktur in Abhängigkeit von der Zyklenzahl entwickelt, sind der Zeitpunkt der höchsten Temperatur am Ende der Heizphase und der Zeitpunkt der niedrigsten am Ende der Kühlphase besonders interessant. In Abbildung 4.18d wurden die höchste und tiefste Temperatur als Referenz für die folgenden Ergebnisse mit roten Dreiecken bzw. blauen Quadraten markiert.

4.5.2 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ -Ermüdungsexperimente

Abbildung 4.19 zeigt die mikrostrukturelle Entwicklung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ während der ersten 100 thermischen Zyklen. Die Mikrostruktur zu Beginn des Experiments ist in Abbildung 4.19a zu sehen. Viele Biegekonturen durchlaufen den sichtbaren Probenausschnitt, von denen eine beispielhaft markiert wurde. Neben den Biegekonturen lassen sich außerdem die martensitischen Zwillinge erkennen, die parallel zu den gestrichelten Linien verlaufen. Der sichtbare Probenausschnitt besteht insgesamt aus einer einzigen Martensitvariante. Eine zuvor durchgeführte Beugungsanalyse hat bestätigt, dass es sich bei dem Martensit erwartungsgemäß um die B19-Phase handelt. In Abbildung 4.19b ist

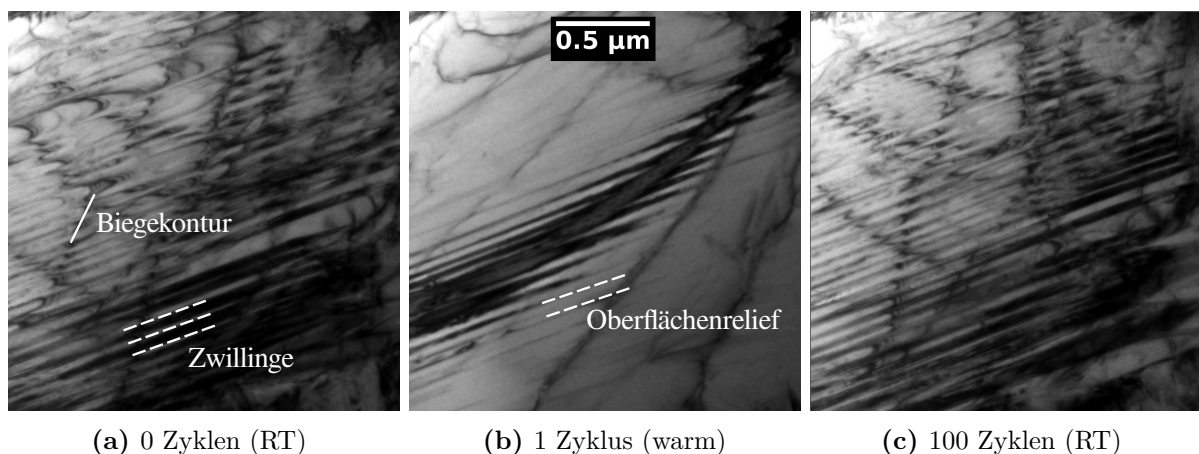


Abbildung 4.19: Ermüdungsexperiment an Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. (a) Mikrostruktur bei RT zu Beginn, (b) während der Heizphase des 1. Zyklus und (c) nach 100 Zyklen bei RT. Es lassen sich keine signifikanten mikrostrukturellen Änderungen ausmachen. Verwendet wurde der STM-Halter (Video 6).

der gleiche Probenausschnitt während der ersten Heizphase zu sehen. Das Martensit hat sich vollständig in Austenit umgewandelt. Entlang der zentralen Biegekontur lassen sich einige zwillingsähnliche Konturen ausmachen, die daraus resultieren, dass das Relief des ursprünglichen Martensits einen Abdruck in der dünnen amorphen Schicht auf der Oberfläche der TEM-Probe hinterlassen hat [117].

Im Laufe des weiteren Zyklrierens wechselt der Zustand des Probenausschnitts kontinuierlich zwischen Austenit und Martensit. Dabei ändert sich weder die Mikrostruktur des Martensits noch die des Austenits signifikant, ebenso wenig sind offensichtliche Trends in Abhängigkeit von der Zyklenzahl auszumachen. Abbildung 4.19c zeigt die Mikrostruktur bei RT nach 100 Zyklen, die nahezu identisch mit dem Anfangszustand ist. Es gibt keinerlei Anzeichen für Effekte der Umwandlungsermüdung. Neben dem hier vorgestellten Experiment wurden drei weitere, vergleichbare Experimente mit Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ und bis zu 500 thermischen Zyklen durchgeführt. Auch in diesen gab es keine irreversiblen mikrostrukturellen Änderungen oder andere Anzeichen für eine einsetzende Umwandlungsermüdung. In einigen Experimenten hat sich beim Zyklrieren kurzzeitig eine andere Martensitvariante gebildet, die Phasenumwandlung wurde dadurch allerdings nicht beeinflusst.

4.5.3 $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperimente

Im Gegensatz zu Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ lassen sich bei Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ zwei deutlich voneinander abgegrenzte Mechanismen der Umwandlungsermüdung identifizieren.

4.5.3.1 Unterdrückung der Martensitbildung

Den ersten Mechanismus zeigt Abbildung 4.20. Zu sehen ist die mikrostrukturelle Entwicklung eines Bereichs von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ während der ersten 100 Zyklen. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.20a bis 4.20f wurden am Ende der Kühlphase, also annähernd bei RT und kurz vor Beginn der nächsten Heizphase aufgenommen (blaue Quadrate in Abbildung 4.18). Die anfängliche Mikrostruktur zeigt Abbildung 4.20a. Zu sehen ist eine einzelne Martensitvariante und etwas Restaustenit, das sich oben links im dünnsten Bereich des sichtbaren Probenausschnitts befindet und aufgrund des Dickeneffekts vorhanden ist (vgl. Abschnitt 4.3). Während des Zyklrierens wechselt das Material kontinuierlich zwischen der B19'- und der B2-Phase, was im Vorfeld durch Elektronenbeugung bestätigt wurde. Dabei ist zu beobachten, dass das Austenit unabhängig von der Zyklenzahl immer einkristallin und ohne herausragende Merkmale vorliegt. Insbesondere wird die

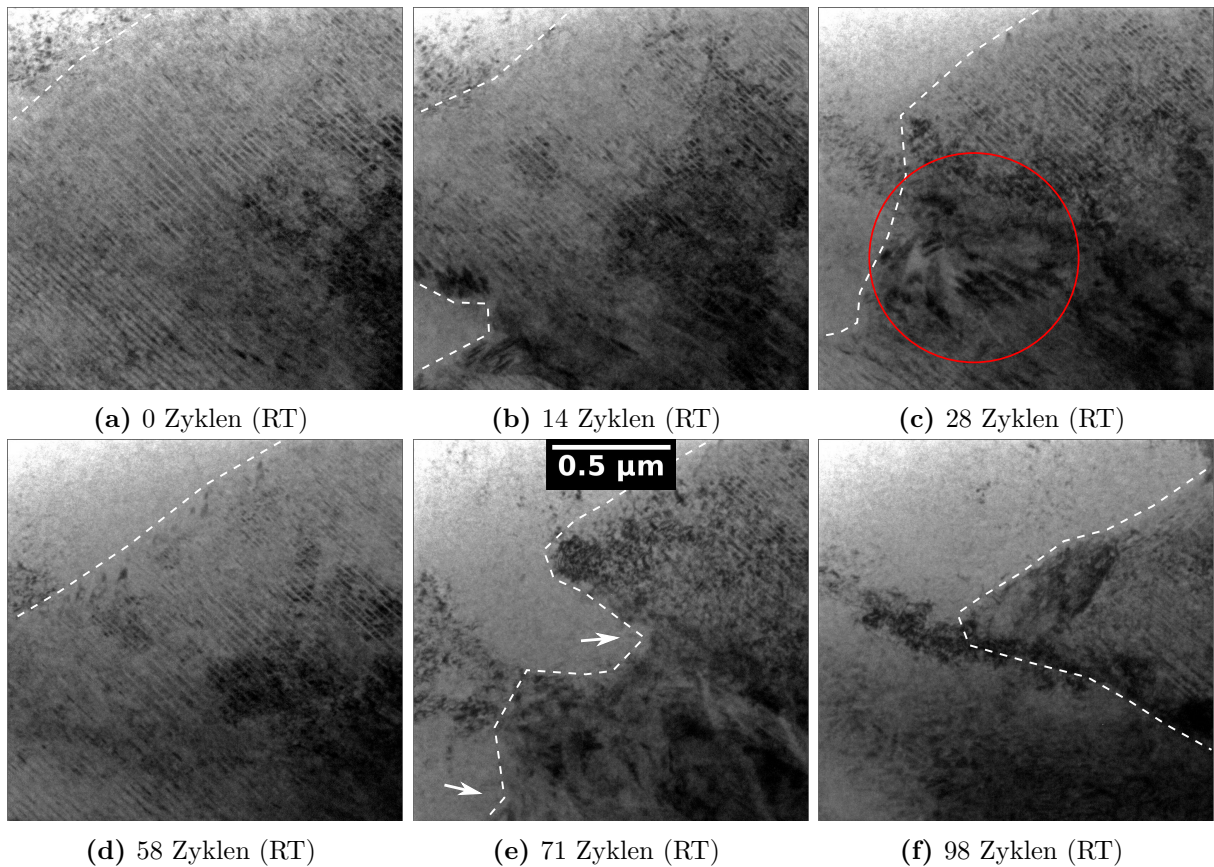


Abbildung 4.20: Martensitunterdrückung während eines $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiments. (a)–(f) Im Laufe des Zyklrierens nimmt der Anteil des bei RT vorhandenen Martensits ab. (d) Nach 58 Zyklen ist eine zeitweise Erholung der Mikrostruktur mit einer erneuten Zunahme des Martensitanteils auszumachen. (e), (f) Insgesamt ist die Unterdrückung der Martensitbildung allerdings nicht aufzuhalten und schreitet in späteren Zyklen weiter voran. Verwendet wurde der STM-Halter (Video 7).

Mikrostruktur des Austenits durch das Zyklrieren nicht sichtlich beeinflusst.

Im Gegensatz dazu ändert sich sowohl die Menge als auch die Mikrostruktur des bei RT vorhandenen Martensits, wie in den Abbildungen 4.20a bis 4.20f zu sehen ist. Zum Beispiel ist nach 28 Zyklen deutlich zu erkennen, dass sich die Phasengrenzfläche zugunsten des Austenits verschoben hat. Außerdem besteht das verbleibende Martensit nicht mehr aus einer einzelnen Variante, wie die mit einem roten Kreis markierte unterbrochene Zwillingsstruktur in Abbildung 4.20c zeigt. Die Mikrostruktur ist in diesem Bereich sehr komplex, woraus folgt, dass sich während der Hinumwandlung viele verschiedene Martensitvarianten gebildet haben. Im Laufe des weiteren Zyklrierens nimmt sowohl die Menge an Martensit im Allgemeinen als auch die Menge der initialen Martensitvariante weiter ab. Bemerkenswert dabei ist, dass die Änderungen nicht strikt irreversibel sind.

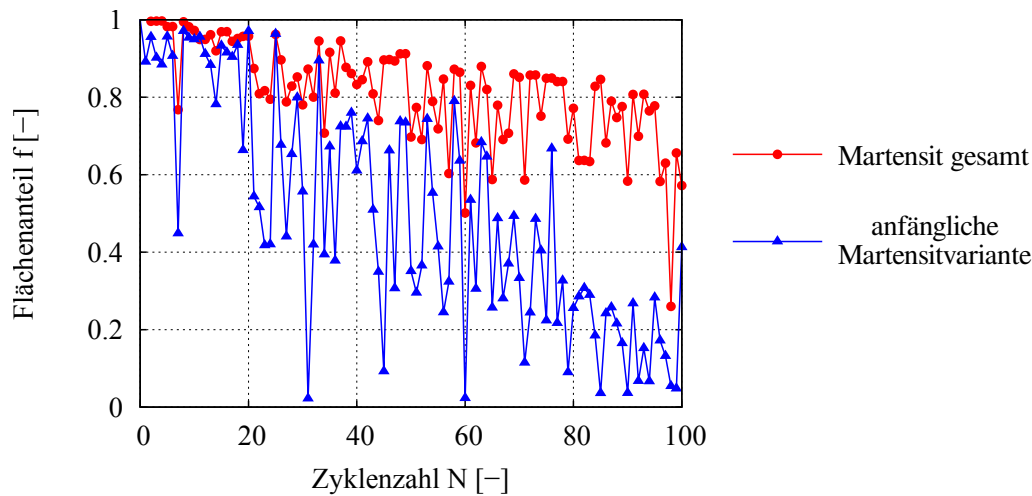


Abbildung 4.21: Die Flächenanteile des gesamten Martensits und der anfänglichen Variante während der Kühlphase in Abhängigkeit von der Zyklenzahl des $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiments mit der unterdrückten Martensitbildung. Der Drift des Probenhalters wurde in der Messung berücksichtigt.

So bildet sich die initiale Martensitvariante in späteren Zyklen manchmal ungehindert, wodurch auch die Menge des am Ende der Kühlphase vorhandenen Martensits zunimmt. Eine solche Situation zeigt Abbildung 4.20d: Das sichtbare Martensit besteht erneut nur aus einer einzelnen Variante, wie an der ungestörten Zwillingsstruktur zu sehen ist. Außerdem ist mehr Martensit als zum Beispiel nach 28 Zyklen vorhanden. Eine solche Erholung des Martensits findet mit steigender Zyklenzahl allerdings zunehmend seltener statt, wie anhand von Abbildung 4.21 zu erkennen ist. Aufgetragen sind die Flächenanteile der anfänglichen Martensitvariante und des gesamten Martensits in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Im Laufe der 100 thermischen Zyklen verringert sich der Flächenanteil des Martensits am sichtbaren Probenausschnitt um etwa 30%, während der Anteil der anfänglichen Martensitvariante sogar um etwa 70% abnimmt. In Abbildung 4.21 ist der Drift des Probenhalters berücksichtigt. Eine weitere Auffälligkeit besteht darin, dass die Phasengrenzfläche in vielen Zyklen einen zickzackförmigen Verlauf aufweist. Dieses Phänomen ist in den bisher beschriebenen in-situ Experimenten mit nur einem thermischen Zyklus eher selten zu beobachten gewesen und ließ sich meistens auf Versetzungen zurückführen. In Abbildung 4.20e wurden die Positionen, an denen die Phasengrenzfläche auf untypische Weise abknickt, mit Pfeilen markiert. Für die Diskussion der Ermüdungsexperimente im nächsten Kapitel wird der zickzackförmige Verlauf der Phasengrenzfläche eine wichtige Rolle spielen.

Damit lassen sich die Beobachtungen des vorgestellten Experiments wie folgt zusam-

menfassen: In Folge des Zyklierens führt ein noch zu diskutierender, nicht streng irreversibler Mechanismus dazu, dass die Martensitbildung während der Hinumwandlung zunehmend unterdrückt wird. Außerdem entstehen weitere Martensitvarianten, sodass der Anteil der anfänglichen Variante abnimmt, was sich in einem Unterbrechen der ursprünglichen Zwillingsstruktur bemerkbar macht.

4.5.3.2 Stabilisierung des Martensits

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.22 wurden während eines weiteren Experiments zur Umwandlungsermüdung an einer anderen Position der gleichen TEM-Probe erstellt. Die Mikrostruktur bei RT zu Beginn des Experiments ist in Abbildung 4.22a zu sehen und besteht erneut aus einer einzelnen Martensitvariante, markiert mit einem A. Die Phasengrenzfläche zum aufgrund des Dickeneffekts vorhandenen Austenit verläuft nicht parallel zum Probenrand, sondern weist eine deutliche Krümmung auf. Entstanden ist diese Krümmung vor dem eigentlichen Experiment zur Umwandlungsermüdung, als die kritische Spannung U_c mit Hilfe einer langsamen ansteigenden Spannung ermittelt wurde.

Im Gegensatz zum ersten vorgestellten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Experiment bleibt der bei RT vorhandene Flächenanteil des Martensits in etwa konstant. Die während der Heizphase vorhandene Mikrostruktur ändert sich dagegen deutlich. Die TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.22b bis 4.22f wurden am Ende der Heizphase verschiedener Zyklen erstellt (rote Dreiecke in Abbildung 4.18), also zum Zeitpunkt höchster Temperatur. Die durchschnittliche Heizleistung der jeweiligen Heizphase ist unter den einzelnen Aufnahmen angegeben. Nach der ersten Heizphase besteht der sichtbare Probenausschnitt komplett aus einkristallinem Austenit, die Martensitzwillinge sind verschwunden (Abb. 4.22b). Ohne den Effekt der Umwandlungsermüdung würde die Mikrostruktur im Laufe des weiteren Zyklierens zwischen Abbildung 4.22a und 4.22b hin und her wechseln. Stattdessen ist nach 10 Zyklen eine kleine Menge der ursprünglichen Martensitvariante im unteren Teil des sichtbaren Probenausschnitts zu erkennen (Abb. 4.22c), das sich trotz der in etwa gleichbleibenden Heizleistung nicht in Austenit umgewandelt hat. Die Menge des während der Heizphasen vorhandenen Martensits nimmt in den folgenden Zyklen zu. Nach 33 Zyklen ist außerdem zu sehen, dass neben der ursprünglichen Martensitvariante A eine weitere, mit einem B markierte Variante entstanden ist. Beide Varianten werden im Laufe des Experiments weiter stabilisiert, sodass nach 100 Zyklen der Großteil des sichtbaren Probenausschnitts während der Heizphase in der martensitischen Phase verbleibt und sich nicht in Austenit umwandelt (Abb. 4.22f). Es fällt auf, dass die Phasengrenzfläche in vielen Zyklen erneut einen zickzackförmigen Verlauf aufweist. In Abbildung 4.22d und 4.22e markieren Pfeile

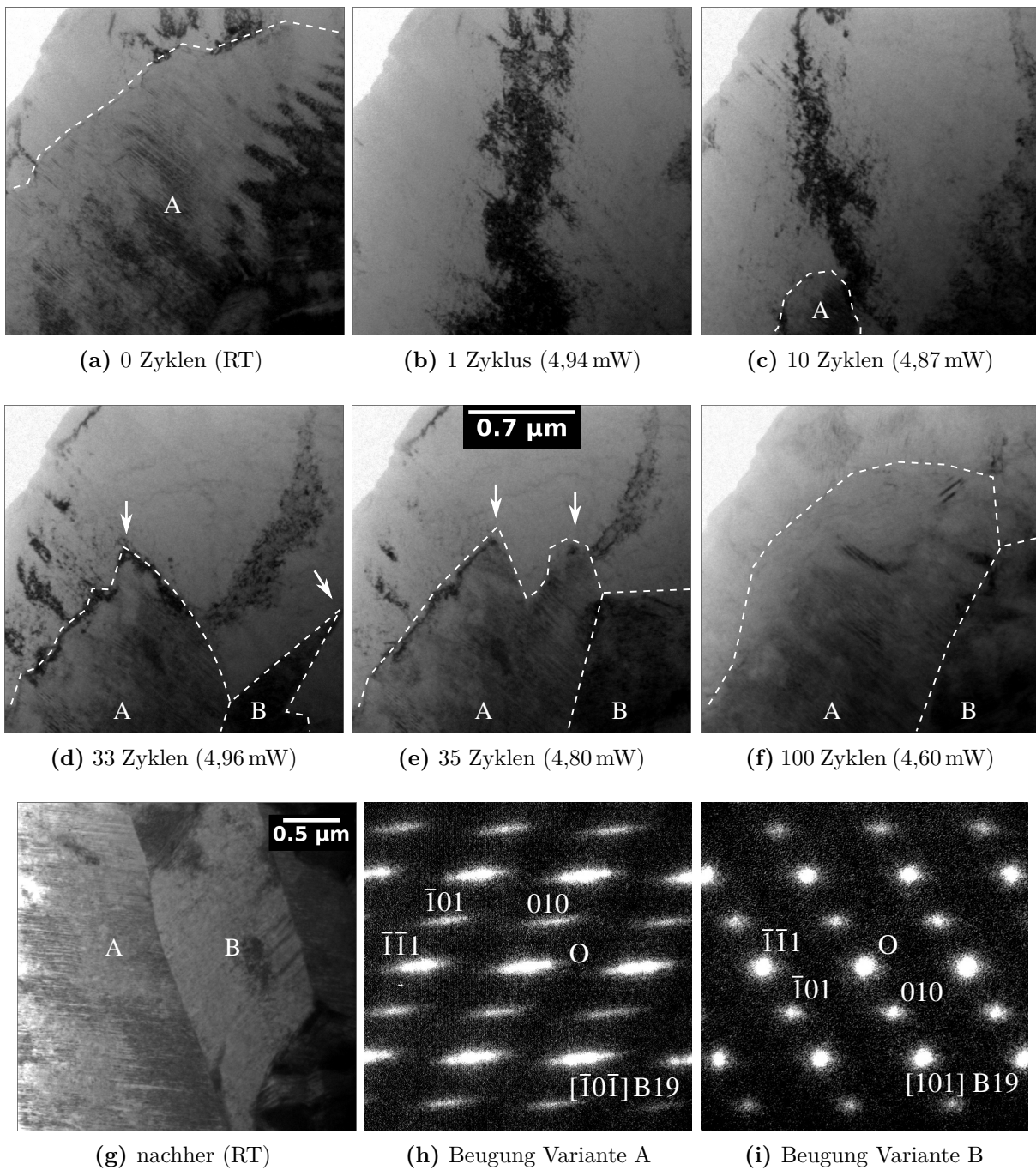


Abbildung 4.22: Martensitstabilisierung während eines $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiments. (a) Die Mikrostruktur zu Beginn bei RT. (b)–(f) Im Laufe des Zyklierens nimmt der Anteil des während der Heizphase vorhandenen Martensits zu. Außerdem entsteht eine zweite Martensitvariante. (g) Die Mikrostruktur bei RT am Ende des Ermüdungsexperiments und (h),(i) SAD-Beugungsbilder der Varianten. Verwendet wurde der STM-Halter (Video 8).

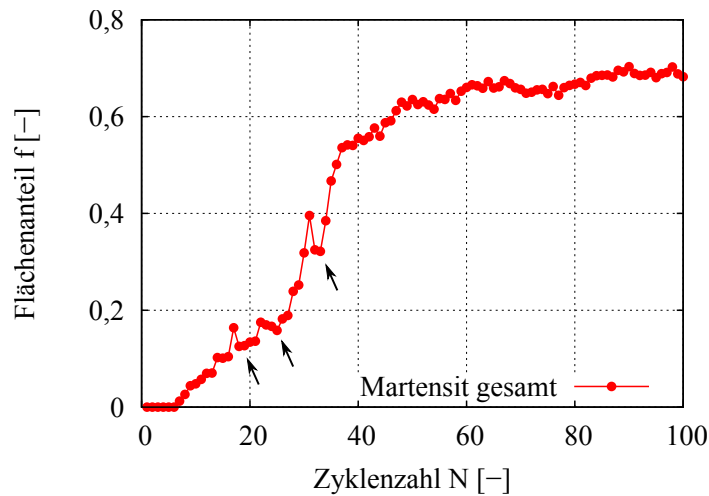


Abbildung 4.23: Der Flächenanteil des gesamten Martensits während der Heizphase in Abhängigkeit von der Zyklenzahl des $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiments mit der Martensitstabilisierung.

diejenigen Stellen, an denen die Phasengrenzfläche auf ungewöhnliche Weise abknickt. In Abbildung 4.22g ist die Mikrostruktur bei RT nach Abschluss des Experiments zu sehen. Die beiden Varianten A und B sind deutlich zu erkennen, wobei die zugehörigen Beugungsbilder zeigen, dass es sich bei der Grenzfläche zwischen den Varianten um eine $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Zwillingsene handelt.

In Abbildung 4.23 ist der Flächenanteil des Martensits in Abhängigkeit von der Zyklenzahl aufgetragen. Im Vergleich zu der Abnahme des Martensitanteils im ersten beschriebenen $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiment (Abb. 4.21) fällt auf, dass die Zunahme des Martensitanteils deutlich gleichmäßiger stattfindet. Dennoch gibt es Zyklen, in denen sich mehr Austenit als in den vorangegangenen Zyklen bildet, von denen einige in Abbildung 4.23 mit Pfeilen markiert wurden. Diese zeitweise Umkehr der Martensitstabilisierung stellt das Analogon zu der im ersten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiment beobachteten Erholung der Mikrostruktur dar, bei der sich mehr Martensit als in vorangegangenen Zyklen bildet.

Abschließend ist zu sagen, dass das beschriebene Experiment einen weiteren Effekt der Umwandlungsermüdung von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ zeigt, bei dem thermisches Zyklieren zu einer Stabilisierung des Martensits führt, sodass während der Heizphasen zunehmend weniger Martensit zu Austenit umgewandelt wird. Die Mikrostruktur des bei RT vorhandenen Martensits ändert sich nur insofern, als dass eine zweite Variante entsteht, der Flächenanteil bleibt dagegen größtenteils unverändert.

4.5.3.3 Sprünge der Reaktionsfront innerhalb einzelner Zyklen

In allen Ermüdungsexperimenten findet der größte Teil der Phasenumwandlung während der Belichtungszeit einer einzelnen TEM-Aufnahme statt und führt so zu den bereits beschriebenen Doppelbelichtungen. Manchmal ließen sich innerhalb einzelner Zyklen der beiden vorgestellten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperimenten allerdings weitere Sprünge der Reaktionsfront beobachten. Diese zusätzlichen Sprünge sollten als separates Ereignis behandelt werden, weil sie von den Doppelbelichtungen zeitlich getrennt stattfinden und die Phasengrenzfläche nur lokal um eine kurze Distanz verschieben.

Abbildung 4.24a zeigt zwei unmittelbar aufeinander folgende TEM-Aufnahmen, die in einer der Kühlphasen des $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiments mit der unterdrückten Martensitbildung entstanden sind. Die Phasengrenzfläche springt in der Zeitspanne zwischen den beiden Aufnahmen zugunsten des Martensits. Analog zeigt Abbildung 4.24a einen Sprung zugunsten des Austenits innerhalb einer der Heizphasen des Experiments mit der Martensitstabilisierung. In beiden Fällen weist die Phasengrenzfläche sowohl vor als auch nach dem Sprung eine zickzackförmige Kontur auf, die typisch für Ermüdungsexperimente an Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ ist und bereits in den letzten Abschnitten beschrieben wurde.

Insgesamt springt die Phasengrenzfläche mindestens 16 mal in Kühlphasen des Experiments mit der unterdrückten Martensitbildung und mindestens 2 mal in Heizphasen des

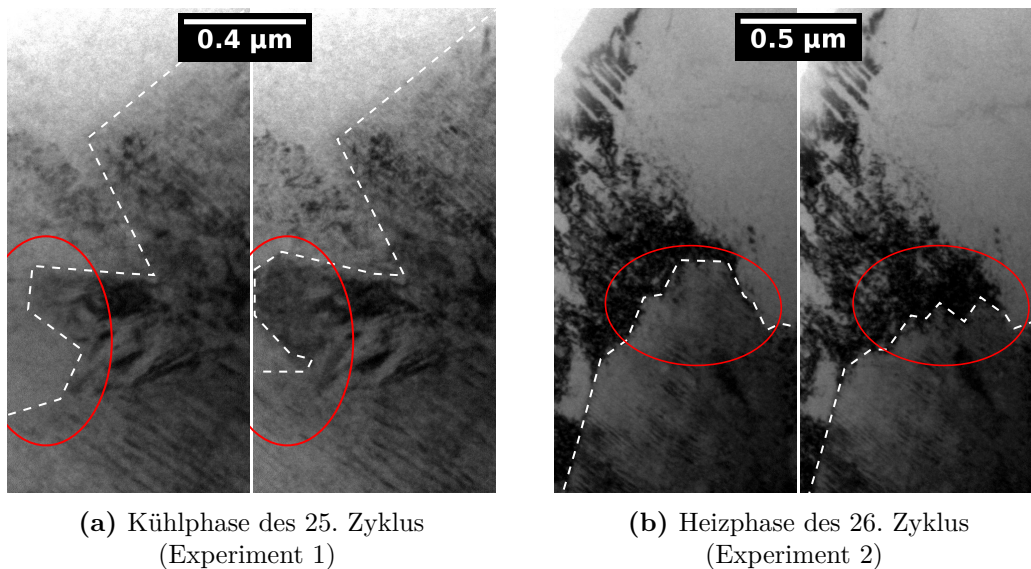


Abbildung 4.24: Sprünge der Reaktionsfront innerhalb eines Zyklus des jeweiligen Ermüdungsexperiments. Zu sehen ist (a) eine Kühlphase des Experiments mit der Martensitunterdrückung und (b) eine Heizphase des Experiments mit der Martensitstabilisierung. Verwendet wurde der STM-Halter.

Experiments mit der Martensitstabilisierung. Damit sind sowohl die Sprünge der Phasengrenzfläche innerhalb eines Zyklus als auch die zeitweise Umkehr des Ermüdungseffekts in aufeinander folgenden Zyklen beim Experiment mit der Martensitstabilisierung weniger stark ausgeprägt als beim Experiment mit der unterdrückten Martensitbildung.

4.5.3.4 Verlauf der Umwandlungszeitpunkte

Es stellt sich die Frage, ob das zyklische Temperaturprofil während der Ermüdungsexperimente konstant bleibt oder ob ein Teil der Beobachtungen auf sich ändernde Heizraten zurückzuführen ist. Da die Proben temperatur mit dem STM-Halter nicht direkt gemessen werden kann, ist hierzu ein alternativer Ansatz nötig: Mit den bereits beschriebenen Doppelbelichtungen kann der Zeitpunkt der Phasenumwandlung innerhalb der einzelnen Zyklen in Abhängigkeit von der Zyklenzahl untersucht werden. Falls sich dieser Zeitpunkt im Laufe des Zyklierens verändert, sind Rückschlüsse über die Umwandlungstemperaturen und die durchschnittliche Proben temperatur möglich. Der relative Umwandlungszeitpunkt τ ergibt sich aus

$$\tau(t_D) = \frac{t_D \bmod T_0}{T_0} ,$$

wobei $T_0 = 1,5\text{ s}$ die Periodendauer und t_D die seit Beginn des Experiments absolute verstrichene Zeit bis zum Auftreten der jeweiligen Doppelbelichtung ist. Damit ist der Umwandlungszeitpunkt τ eine einheitenlose Größe, mit der das Auftreten einer Doppelbelichtung relativ zur Periodendauer und in Abhängigkeit von der Zyklenzahl angegeben werden kann. Da die eigentlichen Phasenumwandlungen irgendwann innerhalb der Belichtungszeit Δt stattfinden können, ergibt sich ein Fehler von

$$\sigma(\tau) = \frac{\Delta t}{2T_0} .$$

Abbildung 4.25 zeigt die Umwandlungszeitpunkte τ_M bzw. τ_A für Hin- bzw. Rückumwandlung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für die beiden vorgestellten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperimente. Die beim zweiten Experiment verwendete Belichtungszeit betrug mit 100 ms nur die Hälfte der des ersten Experiments, sodass die Prozesszeit der TEM-Kamera im Verhältnis zur Belichtungszeit größer ist und die Wahrscheinlichkeit einer Doppelbelichtung sinkt. In Abbildung 4.25b macht sich das durch eine geringere Anzahl an Messpunkten bemerkbar. Die gemessenen Umwandlungszeiten lassen einige wichtige Erkenntnisse zu, die im nächsten Kapitel diskutiert werden sollen.

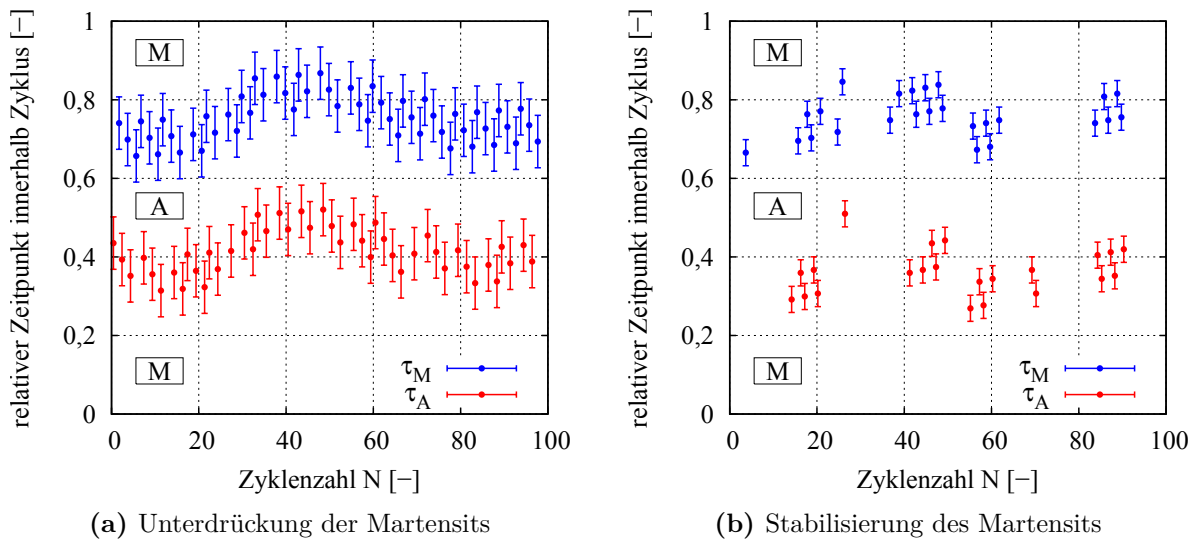


Abbildung 4.25: Verlauf der Umwandlungszeitpunkte τ_i in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Die Messpunkte entsprechen dem Auftreten einer Doppelbelichtung und die Fehlerbalken der Belichtungszeit. Die geringere Anzahl an Messpunkten in (b) resultiert aus einer kürzeren Belichtungszeit.

4.6 HRTEM

In diesem Abschnitt geht es um den Einsatz von HRTEM, um die martensitische Phasenumwandlung von Formgedächtnislegierungen mit atomarer Auflösung untersuchen zu können.

4.6.1 Vorbemerkungen

Die Auswirkungen einer hohen Strahlintensität auf die Kristallstruktur und der Einfluss der Probendicke auf die Umwandlungstemperaturen wurden bereits in Abschnitt 4.2 bzw. Abschnitt 4.3 vorgestellt, sodass sich die experimentellen Herausforderungen auf dem Weg zu einer atomar aufgelösten Phasenumwandlung deutlich abzeichnen: Zum einen erlauben es die verschiedenen Strahleffekte nicht, den mit HRTEM abzubildenden Probenbereich einer hohen Intensität auszusetzen, weil sonst die strahlinduzierte Phasenumwandlung bzw. Amorphisierung eingeleitet wird. Zum anderen führt der Dickeneffekt dazu, dass von vornherein nur vergleichsweise dicke Probenbereiche in Frage kommen, weil die sehr dünnen Bereiche am Rand der TEM-Proben bereits bei Raumtemperatur als Austenit vorliegen. Die Kombination aus hoher Probendicke und geringer Strahlintensität ist aber natürlich genau das Gegenteil dessen, was für HRTEM optimal ist. Deshalb wird im Folgenden zunächst mit HRTEM der martensitischen Zwillinge begonnen, bevor anschließend der

Schritt hin zu einer sich bewegenden Reaktionsfront mit den zusätzlichen Anforderungen eines in-situ Experiments gegangen wird.

Alle folgenden HRTEM-Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV erstellt, da sich gezeigt hat, dass die Strahleffekte bei dieser Hochspannung im Vergleich zu 300 kV etwas weniger stark ausgeprägt sind. Zusätzlich wurde das im nächsten Abschnitt vorgestellte stationäre HRTEM mit Hilfe des Gatan Kryohalter bei einer Temperatur von etwa $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, um Martensit trotz Dickeneffekt in dünneren Probenbereichen untersuchen zu können.

4.6.2 Stationäres HRTEM der Zwillinge

Abbildung 4.26a zeigt atomar aufgelöste martensitische Zwillinge der Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ ⁽⁸⁾ und Abbildung 4.26b die zugehörige FFT (*Fast Fourier Transform*). Die FFT wurde analog zu den bisher gezeigten Beugungsbildern indiziert, wobei die beiden mit a und b bezeichneten Kristallorientierungen zwei verschiedenen Martensitvarianten der B19-Phase entsprechen. Die Zwillingsbeziehung zwischen den Varianten a und b ist im FFT-Bild deutlich an der Spiegelung der Reflexe entlang des reziproken $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Vektors zu erkennen, woraus sich eine $(1\bar{1}1)$ -Zwillingssebene ergibt.

Die HRTEM-Aufnahme (Abb. 4.26a) ist rauschgefiltert und wurde in Abhängigkeit von der lokalen Kristallorientierung eingefärbt, um den Kontrast zwischen den beiden Martensitvarianten zu erhöhen. In Abschnitt A.1 im Anhang wird diese Methode kurz er-

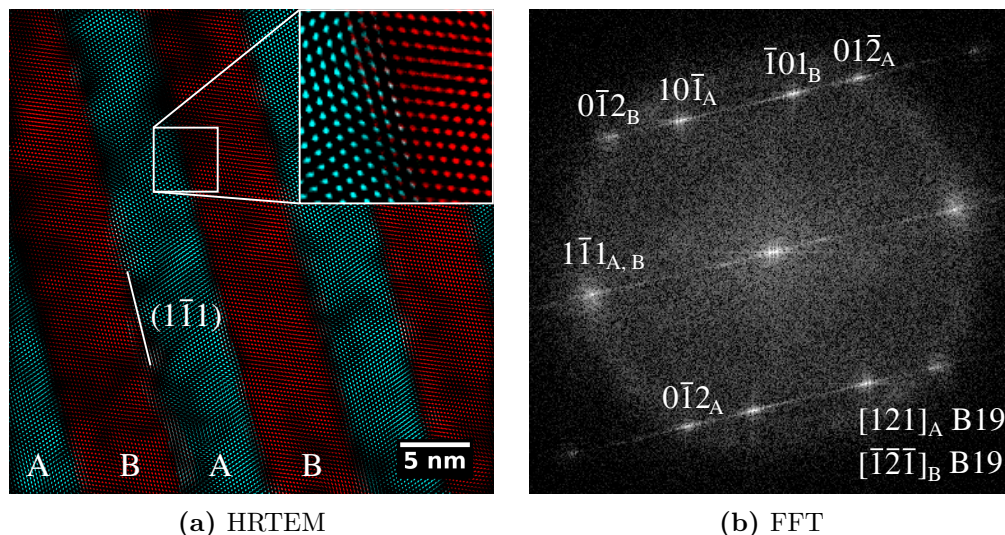


Abbildung 4.26: (a) HRTEM-Aufnahme der martensitischen Zwillingsstruktur und (b) die zugehörige FFT mit Indizierung entsprechend der vorliegenden Martensitvarianten. Verwendet wurde der Gatan Kryohalter.

läutert und die hier gezeigte Aufnahme mit dem unbearbeiteten Original verglichen (Abb. A.1 im Anhang). In Abbildung 4.26a wurden außerdem eine der $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Zwillings Ebenen und die Position der beiden Varianten A und B markiert, wobei die Spiegelung der Kristallstruktur an der Zwillings Ebene deutlich zu erkennen ist. Die Zwillingsgrenzen zwischen den beiden Martensitvarianten A und B sind nicht atomar scharf, sondern erstrecken sich über etwa 3 Atomsäulen, wie in dem vergrößerten Bildausschnitt in Abbildung 4.26a zu sehen ist. Es ist allerdings anzunehmen, dass die Ursache hierfür eine Kombination aus den ungünstigen Abbildungsbedingungen und der Bildbearbeitung ist. Die Zwillingstruktur in Abbildung 4.26a zeichnet sich dadurch aus, dass beide Varianten periodisch und mit konstanter Breite aufeinander folgen, was typisch für Martensit ist. Variante A hat eine mittlere Breite von $5,7\text{ nm}\pm 0,1\text{ nm}$ und Variante B eine von $6,8\text{ nm}\pm 0,1\text{ nm}$.

4.6.3 In-situ HRTEM der Reaktionsfront

Abbildung 4.27 zeigt die Ergebnisse eines in-situ HRTEM Heizexperiments an Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$, wobei mit dem Heizhalter von DENSSolutions und einer Beschleunigungsspannung von 80 kV gearbeitet wurde. Außerdem kam wieder die Methode des Bragg-Filterns zum Einsatz. Die unbearbeiteten TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Abbildung A.2. In Abbildung 4.27a sind martensitische Zwillinge mit einer $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Zwillings Ebene zu sehen, ähnlich der Mikrostruktur in Abbildung 4.26a. Die einzelnen Atomsäulen sind in Abbildung 4.27a allerdings schlechter zu erkennen, weil sich das Martensit ohne Einsatz des Kryohalters nicht in dünnere Probenbereiche ausbreitet, sodass die Abbildungsbedingungen für HRTEM deutlich ungünstiger sind. Die zu Abbildung 4.27a gehörende FFT ist in Abbildung 4.27g zu finden und zeigt zwei verschiedene Kristallorientierungen der B19-Phase, die den mit A und B bezeichneten Zwillingen entsprechen.

In Abbildung 4.27b ist die Mikrostruktur nach einer Temperaturerhöhung von $0,08\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu sehen. Es ist ein keilförmiger, nahezu schwarzer Bereich entstanden, der mit einem C markiert wurde. Einzelne Bildausschnitte erscheinen aufgrund des Bragg-Filterns umso dunkler, je weniger sie zu den Reflexen beitragen, die charakteristisch für die beiden Zwillinge A und B sind. Schwarze Bereiche besitzen demnach eine andere Kristallstruktur als die der B19-Phase und entsprechen somit einer aufgrund der Temperaturerhöhung neu entstandenen Phase. Eine eindeutige Identifizierung dieser neuen Phase anhand der zum Bereich C gehörenden FFT ist nicht möglich, weil sie sich nicht in Zonenachse befindet (Abb. 4.27h). Dennoch wird im Folgenden davon ausgegangen, dass es sich hierbei um Austenit handelt, welches nur entlang einer Kristallachse richtig ausgerichtet ist. Die in

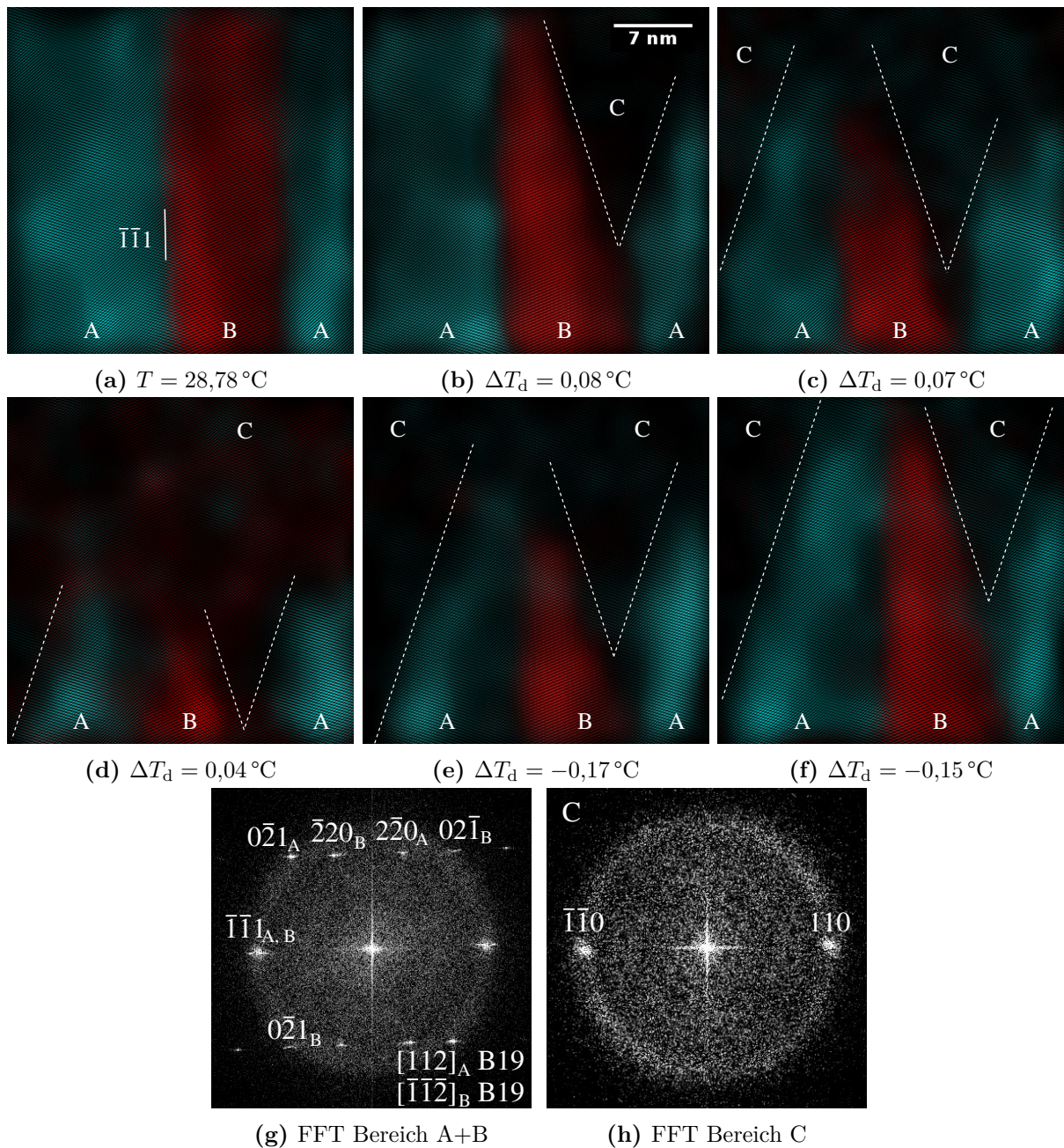


Abbildung 4.27: HRTEM der (a)–(d) Rückumwandlung und (e)–(f) Hinumwandlung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ ⁽⁸⁾. (g) Die martensitischen Zwillinge besitzen eine $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Zwillingsebene, während (h) das Austenit nicht völlig in Zonenachse orientiert ist. Verwendet wurde der DENSSolutions Heizhalter.

Abbildung 4.27h sichtbaren Reflexe entsprechen somit den $\{110\}$ -Ebenen des Austenits, deren Ebenenabstand mit den $\{111\}$ -Ebenen der B19-Phase vergleichbar ist. Der Übergang von den schwarzen zu den farbigen markierten Bereichen markiert demnach die Position

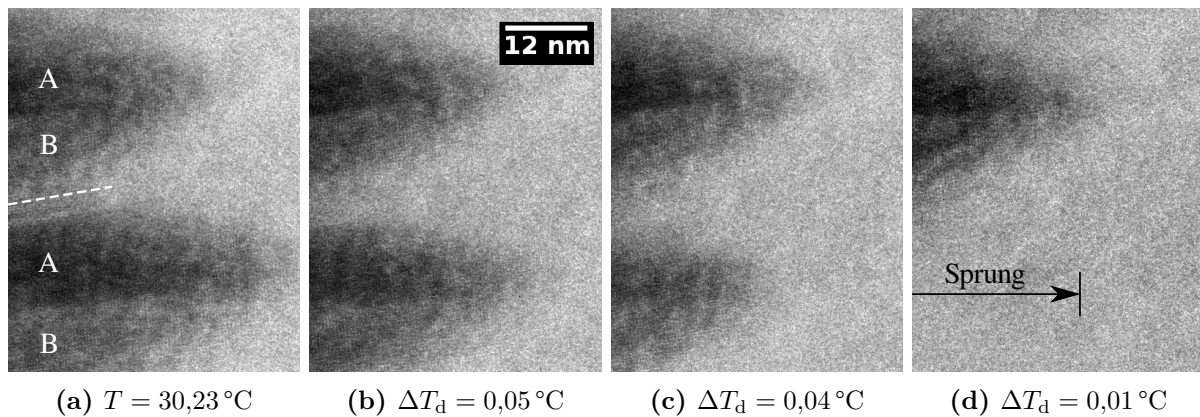


Abbildung 4.28: (a)–(d) Rückumwandlung mit zunächst kontinuierlicher und dann ruckartiger Bewegung der Reaktionsfront. Verwendet wurde der DENSSolutions Heizhalter (Video 9).

der Phasengrenzfläche, welche mit einer weiß gestrichelten Linie gekennzeichnet wurde. In den Abbildungen 4.27c und 4.27d ist die Rückumwandlung zu Austenit weiter vorgeschritten, während die Abbildungen 4.27e und 4.27f die Hinumwandlung zu Martensit aufgrund einer Temperaturverringerung zeigen. Die Phasengrenzfläche kennzeichnet sich durch eine Zickzackkontur, die auch schon in einigen konventionellen TEM-Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 4.10). Die Zickzackkontur bleibt trotz Umkehr der Phasenumwandlung unverändert bestehen.

Ein weiteres in-situ HRTEM Heizexperiment an Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ ist in Abbildung 4.28 zu sehen. Auf der linken Seite befinden sich zwei Martensitspitzen, wobei die mit A bzw. B markierten Bereiche jeweils über die gleiche Kristallstruktur verfügen. Auf Angabe der jeweiligen FFT wurde verzichtet. Die Phasengrenzfläche kann aufgrund des hohen Kontrast zwischen Martensit und Austenit auch ohne Bragg-Filtern gut nachvollzogen werden und kennzeichnet sich wieder durch eine deutlich zu erkennende Zickzackkontur. Der bessere Kontrast resultiert aus der Tatsache, dass das Austenit diesmal entlang keiner der Kristallachsen korrekt ausgerichtet ist. Beim Erhöhen der Temperatur bewegt sich die untere Martensitspitze zunächst kontinuierlich von rechts nach links (Abb. 4.28a bis 4.28c) und springt anschließend ruckartig voran (Abb. 4.28d). Die obere Martensitspitze bewegt sich währenddessen nur einige wenige Nanometer nach links. Interessant ist, dass sich die Form der beiden Martensitspitzen während der Phasenumwandlung nicht verändert. Stattdessen verschieben sie sich zueinander entlang der in Abbildung 4.28a markierten Linie. Es gibt keine sichtbaren Ursachen dafür, dass sich die beiden Martensitspitzen unterschiedlich verhalten. In einem vergleichbaren Experiment an einer anderen Stelle der Phasengrenzfläche haben sich alle sichtbaren Martensitspitzen gleich schnell bewegt.

5 Diskussion

Im Folgenden werden die im letzten Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse diskutiert. Dabei wird sich inhaltlich ein die gleiche Reihenfolge gehalten, mit der die verschiedenen Themengebiete ursprünglich vorgestellt wurden.

5.1 Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden aus vier verschiedenen Legierungen jeweils zwei Proben mit unterschiedlicher Wärmebehandlung hergestellt und mit TEM charakterisiert. Dabei stand besonders der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, Wärmebehandlung, Mikrostruktur und Umwandlungsverhalten im Vordergrund. Das Ziel, für in-situ TEM geeignete Proben herzustellen, war erfolgreich (vgl. Tab. 4.2).

Hier sollen nun die physikalischen Ursachen für die verschiedenen Mikrostrukturen und Umwandlungsverhalten diskutiert werden.

5.1.1 Unbehandelte kommerzielle Proben

Die Proben $\text{TiNi}^{(1)}$ und $\text{TiNiCu}^{(2)}$ der belgischen Firma Flexmet wurden im Auslieferungszustand belassen und in Form von TEM-Lamellen mit dem Heizhalter von Gatan untersucht. Die erwarteten martensitischen Phasenumwandlungen konnten für beide Proben nicht in der erhofften Art und Weise beobachtet werden (vgl. Abb. 4.1 und 4.2). Tatsächlich wurden die einzigen Anzeichen einer Phasenumwandlung nur mithilfe von Elektronenbeugung gefunden, wobei die Beugungsbilder keineswegs eine eindeutige Aussage zulassen. Es sollte allerdings betont werden, dass die erworbenen Proben im makroskopischen Zustand untersucht wurden und zweifelsfrei den Formgedächtniseffekt aufweisen, wobei die Umwandlungstemperaturen zwischen RT und 100 °C liegen. Damit ist die einfachste Erklärung für das beobachtete Verhalten, dass sich die TEM-Proben unter Temperaturerhöhung tatsächlich in Austenit umwandeln, insbesondere weil die Beugungs-

bilder auf eine entsprechende Änderung der Kristallstruktur hindeuten. Beim Vergleich der beiden bei 100 °C aufgenommenen Beugungsbilder (Abb. 4.1f und 4.2f) fällt allerdings auf, dass die Beugungsringe der Probe TiNiCu⁽²⁾ eindeutiger auf die B2-Struktur des Austenits zutreffen als die diffusen Beugungsringe der Probe TiNi⁽¹⁾. Dies deutet darauf hin, dass die Rückumwandlung von Martensit zu Austenit in Probe TiNi⁽¹⁾ nicht vollständig abgeschlossen wurde.

Es bleibt zu klären, warum die Rückumwandlung nur im Beugungsmodus beobachtet wurde, warum in beiden Proben keine anschließende Hinumwandlung zu Martensit stattfand und warum die Rückumwandlung zu Austenit in Probe TiNi⁽¹⁾ trotz einer Endtemperatur von 150 °C nur teilweise abgeschlossen wurde. Begonnen wird mit dem letzten Punkt: In späteren in-situ Experimenten mit den anderen Proben hat sich gezeigt, dass einzelne Martensitvarianten im ersten thermischen Zyklus nach der Probenherstellung bis zu einer Temperatur von 300 °C bestehen bleiben können, obwohl die Rückumwandlung in späteren Zyklen bereits bei 100 °C vollständig abgeschlossen ist. Ein solches Verhalten spricht für eine anfängliche Stabilisierung des Martensits aufgrund innerer mechanischer Spannungen. Spannungsstabilisiertes Martensit entsteht unter anderem während der Kaltumformung von Formgedächtnislegierungen [21, 28] und wird oft erst bei Temperaturen oberhalb von 250 °C in Austenit umgewandelt [137]. Deshalb wurde bei allen späteren TEM-Proben darauf geachtet, dass vor den eigentlichen in-situ Experimenten ein initialer thermischer Zyklus mit einer Maximaltemperatur von 400 °C durchgeführt wurde, um einheitliche Anfangsbedingungen zu gewährleisten. Bei den in-situ Experimenten mit den Proben TiNi⁽¹⁾ und TiNiCu⁽²⁾ wurde ein solcher thermischer Zyklus nicht durchgeführt. Es ist deshalb anzunehmen, dass Probe TiNi⁽¹⁾ aufgrund von spannungsstabilisiertem Martensit bei 150 °C noch nicht vollständig in Austenit umgewandelt wurde. Probe TiNiCu⁽²⁾ besitzt aufgrund des Kupferanteils eine kleinere thermische Hysterese und eine bessere kristallographische Kompatibilität. Außerdem sind die genauen Herstellungsparameter beider Proben unbekannt, sodass leicht einzusehen ist, dass die Rückumwandlung von Probe TiNiCu⁽²⁾ bei 150 °C bereits vollständig abgeschlossen sein kann.

Die fehlende Hinumwandlung zu Martensit beim Abkühlen auf RT ist vergleichsweise leicht zu erklären. Es ist anzunehmen, dass die Umwandlungstemperaturen der TEM-Proben durch den Dickeneffekt herabgesetzt werden. So besteht die Möglichkeit, dass die Rückumwandlung oberhalb RT, die Hinumwandlung allerdings erst unterhalb RT beginnt. Die unmittelbare Beobachtung der Rückumwandlung wird wiederum durch die kleine Korngröße und komplexe Mikrostruktur erschwert. Insbesondere, da nur das erste Erwärmen zu einer tatsächlichen strukturellen Änderung führt. Die beiden Legierungen wurden

laut Herstellerangaben mit der Methode des Drahtziehens (*wire drawing*) hergestellt und damit einer Kaltumformung unterzogen. Die Mikrostruktur mit einer Korngröße von etwa 50 nm ist typisch für auf solche Weise hergestellte Formgedächtnislegierungen [138].

Die beiden Proben $\text{TiNi}^{(1)}$ und $\text{TiNiCu}^{(2)}$ zeigen sehr deutlich, dass TEM in-situ Experimente bereits bei der Probenauswahl und -herstellung scheitern können. Beide Formgedächtnislegierungen wurden in der Form von leicht zu handhabbaren Drähten geliefert, verfügen nachweisbar über den Formgedächtniseffekt und lassen sich als metallische Legierungen gut mit dem FIB bearbeiten. Dennoch sind sie für TEM in-situ Experimente denkbar ungeeignet.

5.1.2 Unbehandelte eigene Proben

Die beiden Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ wurden mit dem Lichtbogenofen hergestellt und ohne weitere Wärmebehandlung untersucht (vgl. Abb. 4.3 und 4.4). Während Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ eine reversible martensitische Phasenumwandlung zwischen der R-Phase und der B2-Phase aufweist, liegt Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ bereits bei Raumtemperatur in der B2-Phase und damit als Austenit vor. Beide Proben besitzen eine Korngröße von etwa 5 μm .

Die R-Phase tritt in Ti-reichen Legierungen üblicherweise dann auf, wenn bei der Probenherstellung Kaltumformung zum Einsatz kam [98, 99] oder semikohärente Ti_2Ni -Ausscheidungen vorhanden sind [101, 139] (vgl. Abschnitt 2.5.2). Da Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ ohne Kaltumformung hergestellt wurde, erscheinen Ti_2Ni -Ausscheidungen die naheliegende Erklärung für das Auftreten der R-Phase, insbesondere da solche Ausscheidungen in Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ tatsächlich nachgewiesen wurden (vgl. Abb. 4.3h). Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass die R-Phase in keine der anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Formgedächtnislegierungen beobachtet wurde, obwohl Ti_2Ni -Ausscheidungen in fast allen Proben vorhanden sind. Besonders wichtig ist hier der Vergleich mit Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$, die nach der Herstellung für 2 h bei 800 °C ausgelagert und in Eiswasser abgeschreckt wurde, sich ansonsten allerdings nicht von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ unterscheidet. Die B2-Phase von TiNi besitzt bei 800 °C eine Ti-Löslichkeit von etwa 51 at.% und wird unter 600 °C zu einer reinen Strichphase mit einem Titan-Nickel-Verhältnis von 1:1 [62]. Die Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ und $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ wurden unterschiedlich schnell von 800 °C auf RT abgekühlt, sodass anzunehmen ist, dass die Ti_2Ni -Ausscheidungen in den beiden Proben eine unterschiedliche Größe und Verteilung besitzen. In der Literatur wird bestätigt, dass der Einfluss von Ti_2Ni -Ausscheidungen auf die R-Phase von ihrer Größe und Verteilung abhängt [101]. Diejenigen Ti_2Ni -Ausscheidungen, die stabilisierend auf die R-Phase wirken, besitzen üb-

licherweise eine Größe im Bereich von 2–50 nm [101, 139]. Die in den eigenen Proben beobachteten Ti_2Ni -Ausscheidungen sind mit einer Größe von einigen Mikrometern wahrscheinlich nicht entscheidend für die Stabilisierung der R-Phase. Das Abkühlen der Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ auf RT nach der Herstellung im Lichtbogenofen findet auf einer Zeitskala von einigen Sekunden statt. Es ist denkbar, dass sich in dieser Zeit weitere, nanometergroße Ti_2Ni -Ausscheidungen bilden, die in den späteren in-situ Experimenten zur Entstehung der R-Phase führen. Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ wurde durch Auslagern von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ hergestellt. Dabei würden sich nanometergroße Ti_2Ni -Ausscheidungen aufgrund der besseren Ti-Löslichkeit bei 800 °C wieder auflösen, während das anschließende Abschrecken in Eiswasser eine Neubildung verhindert.

Ob die hier vorgestellte Erklärung tatsächlich der Wahrheit entspricht, bleibt jedoch offen, weil nanometergroße Ti_2Ni -Ausscheidungen in Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ nicht zweifelsfrei nachgewiesen wurden. Ausscheidungen dieser Größe sind allerdings deutlich kleiner als die Dicke einer typischen TEM-Lamelle, sodass ein Nachweis mit konventionellem TEM anspruchsvoll ist. Hinzu kommt, dass eine nanometergenaue Analyse der Mikrostruktur der unbehandelten eigenen Proben nicht im Vordergrund stand, nachdem klar wurde, dass die erwünschte Phasenumwandlung nicht stattfindet.

Aufgrund des großen Parameterraums bei der Probenherstellung ist eine Literatureinordnung der eigenen Proben generell schwierig. Interessant ist hierzu die Arbeit von Pelosin et al. [140]: In ihr wird untersucht, wie sich thermisches Zyklieren auf ofenabgekühltes und nicht kaltumformtes Ti-reiches TiNi auswirkt. Damit ist die untersuchte Legierung zumindest qualitativ mit Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(3)}$ vergleichbar. Es wird berichtet, dass die R-Phase bereits beim ersten thermischen Zyklus zusammen mit der B19'-Phase auftritt. Im Laufe des Zyklierens sinken die Umwandlungstemperaturen der Martensitbildung, sodass die R-Phase zunehmend dominanter wird und unabhängig von der B19'-Phase beobachtet werden kann. Die in dieser Arbeit untersuchten TEM-Proben besitzen mit dem Dickeneffekt auch einen Mechanismus, der die Umwandlungstemperaturen der Martensitbildung absenkt. Entscheidend ist demnach die Frage, inwieweit die R-Phase durch den Dickeneffekt beeinflusst wird und ob eine bereits vorhandene R-Phase in TEM-Proben durch den Dickeneffekt weiter begünstigt wird. Auch wenn eine abschließende Klärung nicht möglich ist, besteht somit die Möglichkeit, dass der Dickeneffekt in TEM-Proben und dünnen Schichten neben der Kaltumformung und der Bildung von Ti_2Ni - bzw. Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen ein dritter Mechanismus ist, der die R-Phase gegenüber der B19'-Phase stabilisiert.

Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(4)}$ liegt bereits bei RT vollständig als Austenit vor, die R-Phase wur-

de nicht beobachtet. Aufgrund des hohen Kupferanteils war ein Auftreten der R-Phase allerdings auch nicht zu erwarten [73, 103] (vgl. Abschnitt 2.5.3.1). In beiden Proben liegt die Martensit-Starttemperatur M_s unterhalb RT, weil sich beim vergleichsweise langsamen Abkühlen Ausscheidungen bilden, sodass sich die chemische Zusammensetzung der Matrix ändert. Wie bereits erläutert, liegt TiNi im thermodynamischen Gleichgewicht bei RT als reine Strichphase vor. Die Martensitbildung beginnt in binärem TiNi erst unterhalb RT (vgl. Abbildung 2.12). Es bedarf einer Ti-Übersättigung und damit einer hinreichend schnellen Abschreckung der Formgedächtnislegierung, wenn sich das Martensit bereits oberhalb von RT bilden soll. Die Umwandlungstemperaturen ternärer Ti-Ni-Cu Formgedächtnislegierungen reagieren weniger empfindlich auf Änderungen der chemischen Zusammensetzung (vgl. Abb. 2.13); allerdings ist leicht einzusehen, dass die hohe Zahl möglicher Ausscheidungen und metastabiler Zwischenphasen [141] die Umwandlungstemperaturen stark beeinflussen kann.

5.1.3 Wärmebehandelte kommerzielle Proben

Die Probe TiNi⁽⁵⁾ liegt bereits bei RT komplett als Austenit vor und besitzt Körner mit einer Größe von einigen Mikrometern. Aufgrund der durchgeführten Wärmebehandlung ist die Zunahme der Korngröße nicht überraschend. Die trotz abgeschreckter Probe fehlende Martensitbildung scheint dagegen im Widerspruch zu der Diskussion der unbehandelten eigenen Proben zu stehen, bei denen schließlich gerade das zu langsame Abkühlen nach der Probenherstellung zu ungünstigen Umwandlungstemperaturen geführt haben soll. Der entscheidende Unterschied zwischen Probe Ti₅₁Ni₄₉⁽³⁾ und TiNi⁽⁵⁾ ist allerdings, dass im Falle der eigenen Probe bereits allein die chemische Zusammensetzung die gewünschten Umwandlungstemperaturen gewährleistet. Ein Abschrecken nach dem Auslagern stellt sicher, dass die Zusammensetzung der Matrix bis RT erhalten bleibt. Bei der kommerziell erworbenen Probe sind dagegen chemische Zusammensetzung, thermische Behandlung und mechanische Vorgeschichte völlig unbekannt. Probe TiNi⁽⁵⁾ wurde hergestellt, um die in Probe TiNi⁽¹⁾ andeutungsweise zu erkennende Phasenumwandlung nach einer Zunahme der Korngröße besser erkennen zu können. Dabei bestand die Hoffnung, dass die chemische Zusammensetzung ein Verändern der thermischen Behandlung zulässt, ohne dass die Martensit-Starttemperatur M_s unter RT sinkt. Offensichtlich hat sich diese Hoffnung nicht bestätigt. Tatsächlich waren die Erfahrungen mit Probe TiNi⁽⁵⁾ ausschlaggebend für die Entscheidung, im Rahmen der vorliegenden Arbeit eigene Formgedächtnislegierungen herzustellen.

Bei Probe TiNiCu⁽⁶⁾ hat die durchgeführte Wärmebehandlung dagegen zum erwünschten Ergebnis geführt. Da die Umwandlungstemperaturen von TiNiCu für einen großen Bereich des Kupferanteils oberhalb RT liegen (vgl. Abb. 2.13), sind spezielle Temperaturkurven oder mechanische Behandlungen nicht notwendig, damit die Martensitbildung bereits oberhalb RT abgeschlossen ist. Anders als bei Probe TiNi⁽⁵⁾ besteht bei Probe TiNiCu⁽⁶⁾ deshalb nicht die Gefahr, dass die eigene Wärmebehandlung eine vom Hersteller durchgeführte thermische oder mechanische Behandlung wirkungslos macht. Das beobachtete Umwandlungsverhalten von Probe TiNiCu⁽⁶⁾ lässt sich vollständig auf die in Abschnitt 2.5.3 beschriebenen Zusammenhänge zurückführen. Auf eine Wiederholung des bereits beschriebenen theoretischen Hintergrunds wird an dieser Stelle deshalb verzichtet.

Abschließend sollte noch die Möglichkeit diskutiert werden, die Zusammensetzungen der Legierungen TiNi⁽¹⁾/TiNi⁽⁵⁾ und TiNiCu⁽²⁾/TiNiCu⁽⁶⁾ experimentell zu bestimmen. Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) stehen zwei analytische Methoden zu Verfügung, mit denen sich Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probe gewinnen lassen. Auf einen Einsatz von EDX oder EELS wurde allerdings verzichtet, weil die Genauigkeit beider Methoden gerade für Probe TiNi⁽¹⁾ bzw. TiNi⁽⁵⁾ nicht hoch genug ist, um eine zuverlässige Aussage über die erwarteten Umwandlungstemperaturen treffen zu können. Schließlich würde bereits ein Fehler im gemessenen Nickelanteil von 0,5 at.% dazu führen, dass die erwarteten Umwandlungstemperaturen um mehr als 41 °C von den tatsächlichen abweichen (vgl. Abbildung 2.12). Eine Anfrage bezüglich der genauen chemischen Zusammensetzung wurde von der Herstellerfirma nicht beantwortet.

5.1.4 Wärmebehandelte eigene Proben

Das Umwandlungsverhalten der beiden Proben Ti₅₁Ni₄₉⁽⁷⁾ und Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀⁽⁸⁾ lässt sich wie im Falle von Probe TiNiCu⁽⁶⁾ vollständig auf die in Abschnitt 2.4 und 2.5.3 beschriebenen Zusammenhänge zurückführen. Die Umwandlungstemperaturen liegen oberhalb RT und die Körner besitzen eine Größe von einigen Mikrometern, sodass sich beide Proben gut für TEM in-situ Experimente eignen. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie, anders als Probe TiNiCu⁽⁶⁾, nicht in Form von Drähten, sondern als makroskopische Pellets vorliegen, wodurch TEM-Proben auf konventionelle Weise und ohne Einsatz des FIB hergestellt werden können. Da sich das Austenit je nach Probe entweder in die B19'- oder die B19-Phase umwandelt, ist es möglich, zwei verschiedene Martensitstrukturen und Reaktionswege zu untersuchen. Damit war die Herstellung von Formgedächtnislegierungen, die sehr gut für

TEM in-situ Experimente geeignet sind, erfolgreich.

Alle untersuchten Zwillinge der Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ besitzen eine $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Zwillingsebene (vgl. zB. Abb. 4.7f), während bei Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ unter anderem auch $(1\bar{1}1)$ -Zwillingsebenen beobachtet wurden (vgl. Abb. 4.26b). Hier sollte daran erinnert werden, dass die B19'-Phase zum monoklinen und die B19-Phase zum orthorhombischen Kristallsystem gehört (vgl. Abb. 2.11). In der B19-Phase sind deshalb alle Ebenen mit gleichen Indizes unabhängig vom Vorzeichen kristallographisch gleichwertig, in der B19'-Phase dagegen nicht. Damit lässt sich festhalten, dass alle untersuchten Zwillinge, unabhängig von Probe und Martensitstruktur, über $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ -Zwillingsebenen verfügen. Diese Zwillingsebenen sind typisch für TiNi und TiNiCu und gehören zu der Gruppe der Typ I Zwillinge [66, 142–144]. Beim Vergleich der gemessenen Zwillingsbreiten fällt außerdem auf, dass Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ mit 30–50 nm deutlich breitere Zwillinge aufweist als Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ mit 5–20 nm. Aufgrund des Kupferanteils ist die kristallographische Kompatibilität zwischen dem Austenit und dem Martensit von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ größer als die zwischen dem Austenit und dem Martensit von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ [25–27]. Daraus folgt, dass die elastische Dehnungsenergie an der Phasengrenzfläche in Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ kleiner ist als in Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ (vgl. Abschnitt 2.2). Da sich die Zwillinge im Martensit zwecks Minimierung der elastischen Dehnungsenergie bilden, ist eine größere Zwillingsbreite im Umkehrschluss ein Beweis dafür, dass die kristallographische Kompatibilität in Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ nicht nur theoretisch, sondern experimentell nachweisbar besser ist als in Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$. Gerade im Hinblick auf die Ermüdungsexperimente, die in Abschnitt 5.5 diskutiert werden, ist eine solche Erkenntnis von Bedeutung.

Der Großteil der in-situ Experimente wurde mit den Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ durchgeführt. Prinzipiell wäre auch der Einsatz von Probe $\text{TiNiCu}^{(6)}$ denkbar gewesen, die ein für TEM in-situ Experimente ähnlich günstiges Umwandlungsverhalten wie Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ aufweist. Allerdings fehlt die entsprechende Vergleichsprobe und die Möglichkeit, TEM-Proben auf konventionelle Weise und ohne Einsatz des FIB herzustellen.

5.1.5 DSC-Messungen

Die Umwandlungstemperaturen der beiden Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ wurden für die makroskopischen Legierungen mittels DSC bestimmt (vgl. Abb. 4.9). In den beiden Tabellen 5.1 und 5.2 werden die eigenen Messwerte mit Literaturdaten verglichen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Umwandlungstemperaturen in Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen aufgrund des bereits diskutierten großen Parameterraums der Probenher-

Tabelle 5.1: Umwandlungstemperaturen in °C von $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ (B19' \leftrightarrow B2)

| Quelle | A_s | A^* | A_f | M_s | M^* | M_f | ΔT_H |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| diese Arbeit | 78 | 91 | 100 | 68 | 61 | 53 | 30 |
| Frenzel et al. [69] | 96 | – | 108 | 68 | – | 51 | 50 |
| Lin et al. [21] | 101 | 113 | 122 | 81 | 69 | 50 | 44 |

Tabelle 5.2: Umwandlungstemperaturen in °C von $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ (B19 \leftrightarrow B2)

| Quelle | A_s | A^* | A_f | M_s | M^* | M_f | ΔT_H |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| diese Arbeit | 51 | 64 | 69 | 66 | 59 | 49 | 5 |
| Nam et al. [80] | 47 | 58 | 65 | 56 | 50 | 41 | 8 |
| Hori et al. [57] | – | – | 66 | 56 | – | – | 14 |

stellung schwierig zu vergleichen sind. Bei der Auswahl der Literaturdaten wurde darauf geachtet, dass alle Formgedächtnislegierungen wärmebehandelt und ohne Kaltumformung untersucht wurden. Genau wie Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ wurden außerdem alle in der ausgewählten Literatur hergestellten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ -Legierungen nach dem Auslagern in Wasser abgeschreckt, für die $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ -Legierungen liegen dagegen keine Angaben vor. Die Methoden der Probenherstellung unterscheiden sich allerdings voneinander, ebenso kamen andere Auslagerungstemperaturen und -dauern zum Einsatz.

Die gemessenen Umwandlungstemperaturen von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ passen vergleichsweise gut mit den Ergebnissen von Frenzel et al. überein [69]. Nur die beiden Austenit-Starttemperaturen A_s weichen mit einer Differenz von 18 °C deutlich voneinander ab. Insgesamt fällt außerdem auf, dass Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ allgemein niedrigere Umwandlungstemperaturen aufweist. Als Ursache hierfür kommt sowohl ein aufgrund von Ausscheidungsbildung zu geringer Ti-Anteil der TiNi-Matrix (vgl. Abb. 2.12) als auch die unterschiedliche Probenherstellung in Frage. Im Fall von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ ist die Übereinstimmung mit der Literatur ähnlich gut. Letztendlich ist es aber auch hier schwierig, eine genaue Ursache für die Abweichungen auszumachen.

Im Hinblick auf die Ermüdungsexperimente ist besonders der Vergleich der Umwandlungshysterese ΔT_H der beiden eigenen Proben wichtig. Wie sich zeigt, ist die Hysterese von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ sechs mal so groß wie die von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$. Neben der unterschiedlichen Zwillingsbreite ist damit ein zweiter experimenteller Nachweis der besseren kristallographischen Kompatibilität von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ gelungen.

5.1.6 In-situ Temperaturmessungen

Neben den DSC-Messungen liegen natürlich auch Temperaturmessungen vor, die während den TEM in-situ Experimenten durchgeführt wurden. Diese stammen sowohl vom Gatan als auch vom DENSSolutions Heizhalter. Auf die Angabe der mit dem Gatan Heizhalter gemessenen Temperaturen wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet, weil das eingebaute Thermoelement nur die Temperatur der Probenaufnahme misst. Die tatsächliche Temperatur des untersuchten Probenausschnitts ist dagegen unbekannt. Der DENSSolutions Heizhalter misst über Änderungen des elektrischen Widerstands die Temperatur der in den Heizchips eingebauten Leiterbahnen. Eine solche Messung ist vergleichsweise genau, allerdings besteht auch hier ein Unterschied zwischen der gemessenen und der tatsächlichen Proben temperatur, weil sich die TEM-Proben einige Mikrometer von den Leiterbahnen entfernt befinden. Es ist anzunehmen, dass die Proben temperatur unter dem gemessenen Wert liegt, weil sich ein Gleichgewicht zwischen der Leiterbahntemperatur auf der einen Seite und Wärmeverlusten auf der anderen einstellt. Wärmekonvektion ist im Hochvakuum des TEM zu vernachlässigen. Aufgrund der niedrigen Temperaturen von unter 100 °C spielt die Wärmestrahlung auch keine große Rolle. Dennoch sollten nur die relativen Temperaturänderungen im Laufe eines in-situ Experiments betrachtet werden, weil die absoluten aufgrund des Dickeneffekts wenig Aussagekraft haben.

Die relativen Temperaturänderungen sind dagegen wichtig, wenn der Einfluss von Defekten auf die Umwandlungsdynamik abgeschätzt werden soll. Dabei sind besonders die oft beobachteten Sprünge der Reaktionsfront interessant (vgl. Abschnitt 4.4). Diese wurden in den in-situ Experimenten durch eine Temperaturänderung von 0,01 °C ausgelöst. Allerdings sollte betont werden, dass der Wert von 0,01 °C selbstverständlich keine physikalische Ursache hat, sondern daher resultiert, dass die Belichtungszeit der TEM-Kamera und die Rate der Temperaturänderung üblicherweise 0,1 s bzw. 0,1 °C/s betragen. Daraus folgt, dass zwischen zwei unmittelbar aufeinander folgenden TEM-Aufnahmen eine Temperaturdifferenz von 0,01 °C liegt.

5.1.7 Präparation von TEM-Proben mit FIB und PIPS

Die TEM-Proben der kommerziell erworbenen Formgedächtnislegierungen wurden mit dem FIB und die TEM-Proben der eigens hergestellten mit der PIPS präpariert. Wie in Abschnitt 3.5.2.2 bereits angesprochen, haben die konventionell mit der PIPS hergestellten Proben den Vorteil, dass die TEM-transparente Fläche deutlich größer ist, sodass für in-situ Experimente geeignete Probenbereiche einfacher gefunden werden können. Für

möglicherweise nachfolgende in-situ TEM Projekte, die auch Formgedächtnislegierungen thematisieren, sollte hier außerdem betont werden, dass alle Proben empfindlich auf Ionenbestrahlung mit dem FIB reagiert haben. Mit dem FIB präparierte TEM-Lamellen weisen oft geschädigte, teilweise amorphisierte Bereiche auf, in denen sich die Phasenumwandlung nur schlecht untersuchen lässt. Selbst wenn der letzte Dünnschritt mit einem Ionenstrom von 30 pA durchgeführt wird, lässt sich eine Schädigung des Probenmaterials nicht vollständig vermeiden. Deshalb sollte die konventionelle Präparation mit mechanischem Schleifen und anschließendem Dünnen mit einer PIPS immer bevorzugt werden, falls die Geometrie der makroskopischen Legierungen dies zulässt. Die Herstellung von konventionellen TEM-Proben mit einer PIPS wurde in Abschnitt 3.5.1 beschrieben.

5.2 Strahleffekte

Es wurden drei verschiedene Effekte beobachtet, die durch den TEM-Elektronenstrahl ausgelöst werden können: Reversible Rückumwandlung des Martensits, irreversible Rückumwandlung des Martensits und Amorphisierung des Probenmaterials. Alle drei Effekte stellen für konventionelles TEM keine Beeinträchtigung der experimentellen Möglichkeiten dar, solange eine übermäßig hohe Intensität des Elektronenstrahls vermieden wird, während der Einsatz von HRTEM dagegen deutlich erschwert wird.

5.2.1 Strahlinduzierte reversible Rückumwandlung

Die strahlinduzierte reversible Rückumwandlung (vgl. Abb. 4.10) wird durch ein leichtes Fokussieren des Elektronenstrahls eingeleitet und deutet damit auf eine Temperaturerhöhung der Probe hin. Wenn der Elektronenstrahl anschließend aufgeweitet wird, sinkt die Temperatur und der Effekt kehrt sich um. Interessant ist hierbei, dass die durch den Elektronenstrahl eines TEM resultierende Temperaturerhöhung metallischer Proben aufgrund ihrer guten Wärmeleitfähigkeit üblicherweise als vernachlässigbar betrachtet wird [24]. Die Wärmeleitfähigkeit κ von makroskopischem TiNi liegt mit $28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für das Austenit und $14 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für das Martensit allerdings unter denjenigen Werten, die für Metalle typisch sind [145]. Hinzu kommt, dass Jain et al. für eine freistehende, etwa $1,7 \mu\text{m}$ dicke TiNi-Schicht für das bei RT vorliegende Austenit sogar nur einen Wert von $5,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gemessen haben [146]. Als Vergleich seien hier Nickel mit $\kappa = 91 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und Granit mit $\kappa = 2,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ aufgezählt [147].

Die Erhöhung der Proben temperatur $\Delta T = T - T_0$ aufgrund eines Elektronenstrahls

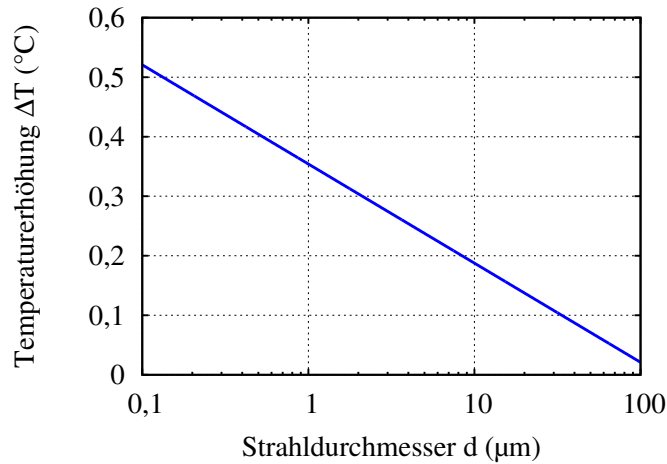


Abbildung 5.1: Temperaturerhöhung von TiNi im Falle radialer Wärmediffusion. Berechnet mit Gleichung 5.1 und $I = 5 \text{ nA}$, $R_0 = 50 \text{ μm}$, $\kappa = 5,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [146], $\langle E \rangle = 50 \text{ eV}$ [24] und $\lambda = 100 \text{ nm}$ [149].

lässt sich nach Egerton et al. aus folgendem Zusammenhang abschätzen [148]:

$$\frac{I}{e} \cdot \frac{t}{\lambda} \langle E \rangle = 4\pi\kappa t \cdot \frac{T - T_0}{0,58 + 2 \ln(2R_0/d)} \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnen I die Stromstärke des Elektronenstrahls, e die Elementarladung, t die Probendicke und λ die mittlere freie Weglänge zwischen inelastischen Stößen der einfallenden Elektronen mit den Elektronen der Probe. Es wird angenommen, dass ein Großteil der mittleren pro inelastischem Stoß übertragenen Energie $\langle E \rangle$ in Wärme umwandelt wird. Somit beschreibt die linke Seite von Gleichung 5.1 die durch den Elektronenstrahl erzeugte Heizleistung, die im Gleichgewichtszustand den Wärmeverlusten entspricht. Die rechte Seite beschreibt die in dünnen TEM-Proben stattfindende radiale Wärmediffusion, wobei d den Strahldurchmesser, κ die Wärmeleitfähigkeit und T_0 die als konstant angenommene Probentemperatur in einer Entfernung R_0 vom Elektronenstrahl darstellen. Die Probendicke t kürzt sich raus, außerdem lassen sich Wärmekonvektion und -strahlung vernachlässigen.

In Abbildung 5.1 ist die sich für TiNi ergebende Temperaturerhöhung in Abhängigkeit vom Strahldurchmesser aufgetragen. Wie sich zeigt, steigt die Temperatur der Formgedächtnislegierungen bei einem Wechsel von $d = 20 \text{ μm}$ auf $d = 1 \text{ μm}$ um etwa $0,2 \text{ °C}$. Unter günstigen Bedingungen mit einer vom Rand weg nur leicht zunehmenden Probendicke ist eine solche Temperaturänderung bereits ausreichend, um die Reaktionsfront sichtlich zu verschieben. Hinzu kommt, dass Gleichung 5.1 eine radialsymmetrische Wärmediffusi-

on zugrunde liegt, obwohl die vom Elektronenstrahl erzeugte Wärme in konventionellen TEM-Proben nur in Richtung eines Halbkreises abfließen kann, sodass die tatsächliche Temperaturerhöhung wahrscheinlich höher ist. Damit ist eine Zunahme der Probertemperatur als Ursache für die strahlinduzierte reversible Rückumwandlung plausibel.

5.2.2 Strahlinduzierte irreversible Effekte

Die möglichen physikalischen Ursachen für die strahlinduzierte irreversible Rückumwandlung des Martensits beider Proben (vgl. Abb. 4.2.2) und die Amorphisierung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ (vgl. Abb. 4.2.3) sollten gemeinsam diskutiert werden. Bei elastischen Stößen mit den Atomrümpfen eines Festkörpers können hochenergetische Elektronen trotz des Massenunterschieds je nach Streuwinkel θ eine signifikante Menge an Energie übertragen. Die maximal mögliche übertragbare Energie E_{\max} ergibt sich bei einem Streuwinkel von $\theta = 180^\circ$ und beträgt

$$E_{\max} = \frac{1,02E + E^2/10^6}{465,7A}, \quad (5.2)$$

wobei E die Energie der einfallenden Elektronen und A die Massenzahl des Streupartners bezeichnet [148]. Wenn E_{\max} die sogenannte materialspezifische Verschiebungsenergie E_d überschreitet, können Atome des Festkörpers durch die einfallenden Elektronen aus ihrer Ruhelage auf Zwischengitterplätze verschoben werden, wodurch sich die kristalline Struktur des Festkörpers verändert. In Tabelle 5.3 sind die Verschiebungsenergien E_d von Titan, Nickel und Kupfer aufgeführt, sowie die Energie E_{\min} , die einfallende Elektronen mindestens besitzen müssen, um eine Atomverschiebung verursachen zu können. Der Fehler von E_d stammt aus der Literaturquelle [150], der von E_{\min} ergibt sich aus Fehlerfortpflanzung.

Es fällt auf, dass E_{\min} für alle Elemente über 300 keV liegt, sodass zunächst nicht anzunehmen ist, dass ein TEM-Elektronenstrahl mit einer Energie von 300 keV in TiNi oder TiNiCu zu Atomverschiebungen führen kann. Hinzu kommt, dass Kupfer und Nickel einen vergleichbaren Wert für E_{\min} und außerdem ähnliche Wirkungsquerschnitte für elastische

Tabelle 5.3: Die Verschiebungsenergie E_d , sowie die Mindestenergie E_{\min} , die einfallende Elektronen besitzen müssen, um eine Atomverschiebung verursachen zu können.

| Element | E_d (eV) [150] | E_{\min} (keV) |
|---------|------------------|------------------|
| Ti | 19 ± 4 | 317 ± 54 |
| Cu | 20 ± 4 | 413 ± 64 |
| Ni | 23 ± 5 | 433 ± 72 |

Stöße mit Elektronen aufweisen [151], obwohl nur Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ amorphisiert wird. Die Energie von 300 keV Elektronen liegt dagegen im Fehlerbereich der Mindestenergie für Verschiebungen von Ti-Atomen, sodass nicht völlig auszuschließen ist, dass die Amorphisierung von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ durch Atomverschiebungen ausgelöst wird. Außerdem sollte berücksichtigt werden, dass sich die Werte in Tabelle 5.3 auf die reinen Elemente, nicht aber auf die tatsächlich vorliegenden Legierungen beziehen. Möglicherweise ist das unterschiedliche Verhalten der beiden Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ darauf zurückzuführen, dass das Zulegieren von Kupfer aufgrund der sich ändernden metallischen Bindungen zu niedrigeren Werten für E_{\min} führt.

Die in der Literatur beschriebenen Effekte stimmen auf qualitativer Ebene gut mit den eigenen Beobachtungen überein. So wird in einigen Veröffentlichungen berichtet, dass das Martensit von Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen unter Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen zunächst in Austenit umgewandelt und anschließend amorphisiert wird [119,122] (vgl. Abschnitt 2.7). Allerdings kommen üblicherweise Strahlenergien im Bereich von einigen MeV zum Einsatz. Zu et al. haben sogar gemessen, dass mindestens eine Energie von 350 keV benötigt wird, um die Rückumwandlung einzuleiten [119]. Aus der Literatur geht allerdings auch hervor, dass die Probenherstellung einen deutlichen Einfluss auf strahlinduzierte Effekte hat. So beeinflussen Abkühlrate [124], vorhandene Versetzungen [123], vorhandene Ausscheidungen [120] und geringfügige Variationen im Nickelanteil [119] die Auswirkungen eines Elektronenstrahls. Es folgt, dass eine Kenntnis über Energie der einfallenden Elektronen und Verschiebungsenergie E_d der Legierungskomponenten nicht ausreicht, um mögliche Strahleffekte vorhersagen zu können.

Insbesondere stellt sich die Frage, ob die von Zu et al. experimentell bestimmte Mindestenergie für Strahleffekte von 350 keV möglicherweise abhängig von der Probenpräparation ist. In allen dem Autor der vorliegenden Arbeit bekannten Veröffentlichungen zum Einfluss eines Elektronenstrahls auf Ti-Ni basierte Formgedächtnislegierungen wurden die TEM-Proben, falls angegeben, durch Elektropolieren hergestellt [119,122,123,125]. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in den eigenen und mit dem Ionenstrahl einer PIPS gedünnten TEM-Proben eine höhere Dichte an Punktdefekten vorliegt. In der Literatur wird beschrieben, wie ein hochenergetischer Elektronenstrahl Defekte erzeugen kann, die elastische Spannungen im Material verringern, sodass die Umwandlungstemperaturen sinken und sich das Martensit in Austenit umwandelt [120]. Möglicherweise verringern bereits vorhandene Punktdefekte die hierfür benötigte Energie des Elektronenstrahls. Interessant wäre also der Vergleich von TEM-Proben, die entweder durch Elektropolieren oder durch Ionenstrahldünne hergestellt wurden.

5.3 Dickeneffekt

Als Dickeneffekt wird in der vorliegenden Arbeit die Beobachtung bezeichnet, dass mit abnehmender Dicke von TEM-Proben die martensitischen Zwillinge verzweigen und die Umwandlungstemperaturen sinken (vgl. Abb. 4.13). Auf die im Folgenden definierten thermodynamischen Größen wird bei der Diskussion des Einflusses von Defekten auf die Umwandlungsdynamik und bei der Diskussion der Umwandlungsermüdung erneut zurückgegriffen.

Im Falle von makroskopischen Formgedächtnislegierungen kennzeichnen die Umwandlungstemperaturen M_s bzw. M_f den Beginn bzw. das Ende der martensitischen Hinumwandlung. Für die Diskussion des mikroskopischen Umwandlungsverhaltens macht es allerdings Sinn, eine ortsabhängige Umwandlungstemperatur $T_M(\vec{x})$ einzuführen. Dabei bezeichnet $T_M(\vec{x})$ diejenige Temperatur, bei der sich das Austenit an Ort \vec{x} in Martensit umwandelt. Aufgrund des Dickeneffekts ist $T_M(\vec{x}) < M_f$ möglich. Analog lassen sich A_s und A_f durch $T_A(\vec{x})$ ersetzen. Abbildung 5.2 zeigt die freie Enthalpie einer Formgedächtnislegierung. Die Triebkraft der Hinumwandlung $\Delta G_M(\vec{x}, T) = G_M(\vec{x}, T) - G_A(\vec{x}, T)$ beschreibt die temperaturabhängige Differenz zwischen der freien Enthalpie von Martensit und Austenit, während $\gamma_M(\vec{x}) > 0$ für die Energiebarriere der Hinumwandlung steht und die elastische Dehnungsenergie an der Phasengrenzfläche, die Grenzflächenenergie der martensitischen Zwillinge, jegliche Oberflächenenergie und irreversible Reibungsverluste beinhaltet. Analog ergibt sich für die Rückumwandlung die Triebkraft $G_A(\vec{x}, T)$ und die Energiebarriere $\gamma_A(\vec{x})$. Die Gleichgewichtstemperatur $T_0(\vec{x})$ ist wiederum diejenige Temperatur bei der $G_M = G_A$ gilt. Austenit am Ort \vec{x} wandelt sich zu Martensit um, wenn die Bedingung

$$\Delta G_M(T, \vec{x}) + \gamma_M(\vec{x}) \leq 0 \quad (5.3)$$

erfüllt ist. Dies ist genau bei $T \leq T_M(\vec{x})$ der Fall. Für die Rückumwandlung ergibt sich eine analoge Bedingung. Die Höhe der Triebkräfte $G_i(\vec{x}, T)$ hängt bei konstanter Temperatur nur von der Gleichgewichtstemperatur $T_0(\vec{x})$ ab. Eine abnehmende bzw. zunehmende Gleichgewichtstemperatur $T_0(\vec{x})$ führt zu abnehmenden bzw. zunehmenden Umwandlungstemperaturen $T_i(\vec{x})$.

Es sind demnach zwei mögliche Ursache für den Dickeneffekt denkbar:

1. Die Gleichgewichtstemperatur $T_0(\vec{x})$ nimmt mit abnehmender Probendicke ab.
2. Die Energiebarriere $\gamma_M(\vec{x})$ nimmt mit abnehmender Probendicke zu.

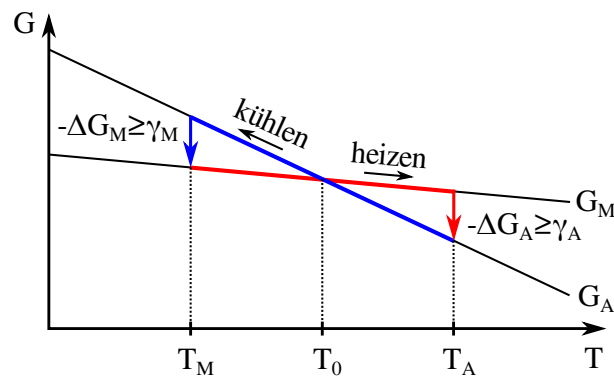


Abbildung 5.2: Freie Enthalpie des Martensits und Austenits einer Formgedächtnislegierung.

Die eigenen Ergebnisse weisen eindeutig auf eine mit der Probendicke abnehmende Gleichgewichtstemperatur $T_0(\vec{x})$ hin, weil eine abnehmende Energiebarriere $\gamma_M(\vec{x})$ das beobachtete Verhalten nicht allein verursachen kann. Der Dickeneffekt beeinflusst Hin- und Rückumwandlung gleichermaßen, mit abnehmender Probendicke sinken sowohl $T_M(\vec{x})$ als auch $T_A(\vec{x})$. Die Energiebarriere $\gamma_M(\vec{x})$ beeinflusst dagegen nur die Hin-, aber nicht die Rückumwandlung. Eine sich mit der Probendicke ändernde Energiebarriere $\gamma_M(\vec{x})$ kann deshalb nicht erklären, warum das Martensit in dünnen Probenbereichen bei Temperaturerhöhung früher in Austenit umgewandelt wird als das Martensit in dicken Probenbereichen. Ebenso lässt sich ausschließen, dass der Dickeneffekt auf einer Zunahme von $\gamma_M(\vec{x})$ und einer Abnahme von $\gamma_A(\vec{x})$ beruht. Letzteres kann die Temperatur für die Rückumwandlung nur auf minimal $T_0(\vec{x})$ absenken. Die Gleichgewichtstemperatur $T_0(\vec{x})$ der makroskopischen Proben liegt aber über RT, wie die DSC-Messungen gezeigt haben (vgl. Abb. 4.9), sodass die mit dem Gatan Kryohalter beobachtete und bei deutlich unter 0°C ablaufende Rückumwandlung sich so nicht erklären lässt. Insgesamt ergibt sich, dass nur eine mit der Probendicke abnehmende Gleichgewichtstemperatur $T_0(\vec{x})$ als Ursache für den Dickeneffekt in Frage kommt.

Die eigenen Ergebnisse ergänzen die Literatur zum Dickeneffekt, die bereits in Abschnitt 2.8 vorgestellt wurde, um wichtige Erkenntnisse. Der bei RT verbleibende Austenitrand entspricht der in einigen Veröffentlichungen beschriebenen Beobachtung, dass die Umwandlungstemperaturen von mit Sputterdeposition hergestellten dünnen Schichten bei Dicken von weniger als 50 nm unterhalb RT liegen [13,14]. Spannend ist die Frage nach der physikalischen Ursache des Dickeneffekts. Eine zum Rand der TEM-Proben hin abnehmende Korngröße und ein Einfluss des Substrats können bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten selbstverständlich ausgeschlossen werden. Es ist dagegen durchaus denkbar, dass eine Oxidschicht zu einer sich ändernden

chemischen Zusammensetzung führt. Auf der Oberfläche von TiNi bildet sich bereits bei RT eine passivierende, titanreiche Oxidschicht mit einer Dicke von etwa 10 nm [152]. In den eigenen TEM-Proben wurde eine amorphe Schicht vergleichbarer Dicke beobachtet.

Hier ist zunächst zu klären, wie stark ein abnehmender Titananteil die Umwandlungstemperaturen der beiden Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ tatsächlich beeinflussen kann. Für TiNi ist ein abnehmender Titananteil gleichbedeutend mit einem zunehmenden Nickelanteil, wodurch die Martensit-Starttemperatur M_s deutlich verringert wird (vgl. Abschnitt 2.5.1). So resultiert der Übergang von $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}$ zu $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ in einer um etwa 140 °C herabgesetzten Martensit-Starttemperatur M_s (vgl. Abb. 2.12). Im Falle von TiNiCu ist der Einfluss eines sich ändernden Nickel- bzw. Kupferanteils dagegen nicht annähernd so stark ausgeprägt, wie bereits in Abschnitt 2.5.3.1 vorgestellt wurde (vgl. Abb. 2.13). Die geringe Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen vom Nickel- bzw. Kupferanteil sagt allerdings nichts über den Einfluss eines abnehmenden Titananteils aus, weil das Nickel in $\text{TiNiCu}=\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ durch Kupfer substituiert wird, ohne dass sich der Titananteil ändert. Entscheidend ist nun, dass bei Formgedächtnislegierungen des Typs $\text{Ti}_{50\pm x}\text{Ni}_{45\mp x}\text{Cu}_5$ eine nur geringe Abhängigkeit der Martensit-Starttemperatur M_s vom Titananteil festgestellt wurde [153, 154]. Demnach ist anzunehmen, dass auch die Umwandlungstemperaturen der Proben $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ unterschiedlich stark vom Titananteil abhängen. Da beide Proben aber gleichermaßen von einer abnehmenden Probendicke beeinflusst werden, folgt, dass ein abnehmender Titananteil aufgrund einer sich ausbildenden Oxidschicht als Hauptursache für den Dickeneffekt eher unwahrscheinlich ist. Es ist nicht auszuschließen, dass die Energie von Grenzflächen zwischen dem Austenit und amorphen Phasen geringer ist als die Energie von Grenzflächen zwischen dem Martensit und amorphen Phasen, wie von Santamarta et al. vorgeschlagen [129]. Allerdings berücksichtigt diese Erklärung nicht die dank der eigenen Ergebnisse nachgewiesene Korrelation zwischen Zwillingsbreite und Probendicke (vgl. Abb. 4.13h).

Martensitische Zwillinge entstehen, um die mit der Phasenumwandlung einhergehende elastische Dehnungsenergie an der Phasengrenzfläche zu kompensieren (vgl. Abschnitt 2.2.1). Eine inhomogene Phasengrenzfläche mit Zwillingen ist allerdings nur dann energetisch günstiger als eine homogene Phasengrenzfläche, wenn die Probengröße über der Zwillingsbreite liegt (vgl. Gl. 2.3). Für TEM-Proben mit zum Rand hin stetig abnehmender Probendicke ist eine solche Bedingung für eine konstante Zwillingsbreite ab einem gewissen Punkt zwangsläufig nicht mehr erfüllt. Eine mit der Probendicke d abnehmende Zwillingsbreite h stellt somit sicher, dass die Bedingung $d > 2h$ weiterhin erfüllt ist, geschieht allerdings auf Kosten zusätzlicher Grenzflächenenergie. Es ist deshalb anzuneh-

men, dass der Dickeneffekt aus dem Zusammenspiel zwischen Dehnungsenergie, Zwillingsenergie und Probendicke resultiert.

5.3.1 Keimbildung und Keimwachstum

Bei entsprechendem Probenquerschnitt ermöglicht der Dickeneffekt, dass Keimbildung und -wachstum einer Martensitvariante unabhängig von Korngrenzen und anderen Martensitvarianten beobachtet werden können (vgl. Abb. 4.14). Dabei lässt sich die für die Keimbildung nötige Triebkraft mit folgender Überlegung abschätzen: Unmittelbar nach Erreichen der kritischen Keimgröße befindet sich ein gewisses Volumen des Austenits in einem unterkühlten Zustand. Dieses Volumen ist umso größer, je größer die für die Ausbildung eines kritischen Keims nötige Triebkraft ist. Da sich die Reaktionsfront martensitischer Phasenumwandlungen mit bis zu Schallgeschwindigkeit ausbreiten kann [155], wandelt sich das unterkühlte Austenit nach Erreichen der kritischen Keimgröße in kürzester Zeit in Martensit um. Erst nach diesem explosiven Keimwachstum ist eine erneute Temperaturabsenkung nötig, um die Reaktionsfront weiter voranzutreiben. Die vergleichsweise kleine Martensitvariante mit einer Größe von ungefähr 100 nm in Abbildung 4.14a lässt die Schlussfolgerung zu, dass die für die Keimbildung nötige Unterkühlung niedrig ist im Vergleich zur derjenigen Temperaturdifferenz, die benötigt wird, damit die Reaktionsfront eine für TEM in-situ Experimente typische Distanz zurücklegt.

Eine solche Erkenntnis hat einen praktischen Nutzen: Es ist unwahrscheinlich, dass die Umwandlungsdynamik der untersuchten Formgedächtnislegierungen durch die unbekannte Mikrostruktur außerhalb des sichtbaren Probenausschnitts verfälscht wird. Die Hinumwandlung zu Martensit beginnt ohne signifikante Verzögerung und unabhängig davon, ob eine möglicherweise bereits vorhandene Reaktionsfront den untersuchten Bereich erreichen kann oder nicht.

5.4 Einfluss von Defekten auf die Umwandlungsdynamik

Die Bewegung der Reaktionsfront kann durch Versetzungen sowohl zugunsten des Martensits (vgl. Abb. 4.16) als auch zugunsten des Austenits (vgl. Abb. 4.17) beeinflusst werden. Dabei führen die Versetzungen oft zu ruckartigen Sprüngen der Reaktionsfront, welche sich auch ohne sichtbare Defekte beobachten lassen (vgl. Abb. 4.15). Genau wie beim Dickeneffekt sollte der Einfluss von Defekten auf Hin- bzw. Rückumwandlung anhand der in Abbildung 5.2 dargestellten Größen diskutiert werden, wobei mit einer Änderung der Triebkräfte ΔG_i und der Energiebarrieren $\gamma_i(\vec{x})$ erneut zwei Fälle zu diskutieren sind.

Eine Variation der ΔG_i resultiert letztlich aus einer sich verschiebenden Gleichgewichtstemperatur T_0 , wodurch die Umwandlungstemperaturen T_M und T_A in guter Näherung gleichermaßen beeinflusst werden. Die Energiebarrieren $\gamma_i(\vec{x})$ können T_M und T_A dagegen unabhängig voneinander verändern. Interessant ist nun, dass die eigenen Beobachtungen tatsächlich auf eine lokale, asymmetrische Änderung der Umwandlungstemperaturen schließen lassen, wie im Folgenden diskutiert werden soll.

5.4.1 Martensitunterdrückung und -stabilisierung durch Versetzungen

Die Abbildungen 4.16a bis 4.16c zeigen, wie die Reaktionsfront während der Hinumwandlung eine Ansammlung von Versetzungen ohne signifikante Schwierigkeiten passiert. Während der Rückumwandlung (Abb. 4.16d bis 4.16f) bleibt die Reaktionsfront dagegen mehrmals deutlich an den Versetzungen hängen und springt jedes Mal erst nach einer weiteren Temperaturerhöhung ruckartig voran. Eine gleichmäßige Zunahme der für die Phasenumwandlung zu überwindenden Energiebarrieren γ_i kann das beobachtete Verhalten nicht allein erklären, wie Abbildung 5.3a zeigt, weil die Hinumwandlung dann genau wie die Rückumwandlung auch gehemmt hätte werden müssen. Stattdessen entspricht die Umwandlungsdynamik eher dem in Abbildung 5.3b skizzierten Vorgang und lässt sich somit durch eine Erhöhung von γ_A bei unverändertem γ_M und T_0 erklären. Der in Abbildung 5.3c dargestellte Einfluss einer abnehmenden Gleichgewichtstemperatur T_0 passt wiederum nur bedingt zu den eigenen Beobachtungen. Auffällig ist aber, dass die Reaktionsfront während der Hinumwandlung mehrmals an einzelne Versetzungslinien heranspringt (vgl. Abb. 4.16b). Der Bereich mit den Versetzungen scheint somit eine anziehende Wirkung auf die Phasengrenzfläche auszuüben. Der Effekt ist nicht ausgeprägt genug, damit eine abnehmende Gleichgewichtstemperatur T_0 als alleinige Ursache für das beobachtete Verhalten in Frage kommt. Allerdings deutet er auf eine andere möglich Erklärung hin: Es ist denkbar, dass die Energiebarrieren γ_i im Bereich der Versetzungen gleichermaßen zunehmen, während die Gleichgewichtstemperatur T_0 sinkt. Tatsächlich ergibt die Kombination aus Abbildung 5.3a und 5.3c genau das in Abbildung 5.3b skizzierte Verhalten, welches wiederum den eigenen Beobachtungen entspricht.

Die in einem anderen Experiment beobachtete Unterdrückung der Martensitbildung (vgl. Abb. 4.17) ist nach diesen Überlegungen schnell diskutiert. Die Versetzungen führen zu einer Erhöhung von γ_M und stellen so eine Barriere für die Hinumwandlung dar. Die Gleichgewichtstemperatur T_0 scheint dagegen nicht signifikant zu sinken, während über γ_A keine Aussage getroffen werden kann. Zusammenfassend lassen sich damit zwei

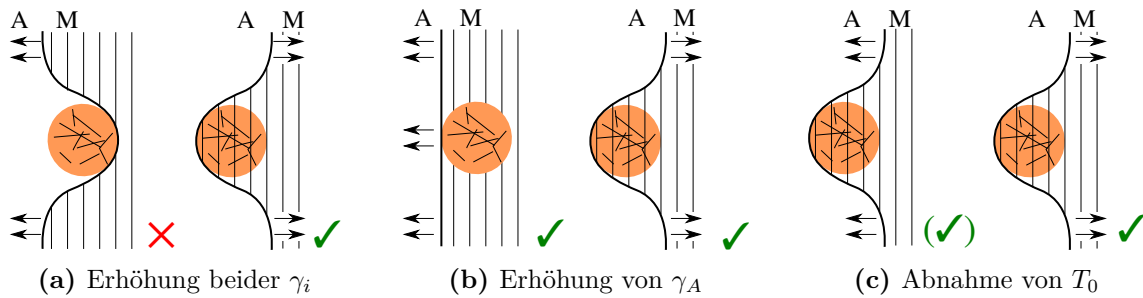


Abbildung 5.3: Veranschaulichung, wie eine Änderung der Energiebarrieren γ_i oder der Gleichgewichtstemperatur T_0 die Hin- und Rückumwandlung beeinflussen würde. Grüne Haken bedeuten, dass ein solches Verhalten während des in Abbildung 4.16 gezeigten in-situ Experiments beobachtet wurde.

konkurrierende Theorien aufstellen, mit denen sich der Einfluss von Versetzungen auf die Umwandlungsdynamik beschreiben lässt:

1. Versetzungen können die zum Vorantreiben der Phasenumwandlung zu überwindenden Energiebarrieren γ_i unabhängig voneinander erhöhen. Es ist dadurch möglich, dass eine Versetzung nur die Hin- oder nur die Rückumwandlung hemmt.
2. Versetzungen erhöhen die zum Vorantreiben der Phasenumwandlung zu überwindenden Energiebarrieren γ_i gleichermaßen und stellen somit immer ein Hindernis für die Phasenumwandlungen dar. Es ist außerdem möglich, dass die Gleichgewichtstemperatur T_0 verringert wird, was zu einer Stabilisierung des Martensits führt.

Welche der beiden Theorien näher an der Wahrheit ist, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden. Hinzu kommt, dass die experimentellen Ergebnisse nicht über alle denkbaren Veränderungen von T_0 und den γ_i eine Aussage zulassen. Zum Beispiel ist offen, ob eine Zunahme von γ_A bei unverändertem γ_M tatsächlich möglich ist. Die beiden vorgestellten Theorien sind deshalb nicht als zwingende Gesetzmäßigkeiten anzusehen, sondern vielmehr als die einfachsten Erklärungen, mit denen sich die eigenen Beobachtungen ohne zusätzliche Annahmen vollständig beschreiben lassen. Trotz der offenen Fragen zeigt das beobachtete Verhalten dennoch eindeutig, dass Versetzungen lokal einen asymmetrischen Einfluss auf Hin- und Rückumwandlung haben können. Es sollte auch verdeutlicht werden, dass sich der Einfluss der Versetzungen wiederum von Ort zu Ort unterscheidet und sowohl zur Martensitstabilisierung (vgl. Abb. 4.16) als auch zur Martensitunterdrückung (vgl. Abb. 4.17) führen kann, während der asymmetrische Einfluss auf Hin- und Rückumwandlung nicht immer gegeben ist. Ein Erhöhen der γ_i lässt außerdem auf eine Pinning-Kraft (*pinning force*) schließen, mit der die Versetzungen die Reaktionsfront aufhalten.

Ein Vergleich mit der Literatur ist schwierig, weil es keine Veröffentlichungen zu geben scheint, in denen der unmittelbare Einfluss von Defekten auf die Reaktionsfront der martensitischen Phasenumwandlung in Formgedächtnislegierungen mittels in-situ Methoden untersucht wird. Simon et al. konnten einen Mechanismus der Multiplikation von Versetzungen während des thermischen Zyklierens von TiNi mit in-situ TEM nachweisen, machen aber leider keine Aussage darüber, wie die Reaktionsfront mit diesen Versetzungen wechselwirkt [117]. Stattdessen lassen sich in der Literatur hauptsächlich indirekte Hinweise über den Einfluss von Versetzungen finden, weil Änderungen der Umwandlungstemperaturen während thermischen oder mechanischen Zyklierens üblicherweise mit einer Zunahme der Versetzungsdichte in Verbindung gebracht werden. Ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung wurde hierzu bereits in Abschnitt 2.6.2 gegeben. Wie beschrieben, werden Versetzungen im Falle von thermischen Zyklierens sowohl als mögliche Ursache für eine unterdrückte [20–22] als auch für eine vereinfachte [25] Martensitbildung betrachtet. Mechanisches Zyklieren bzw. Kaltumformung führt wiederum zu spannungsstabilisiertem Martensit [21, 28].

Damit lässt sich argumentieren, dass das elastische Dehnungsfeld in der Nähe von Versetzungslinien zu einer Abnahme der Gleichgewichtstemperatur T_0 und damit zu einer Stabilisierung des Martensits führt, während die auf die Reaktionsfront ausgeübte Pinning-Kraft eine zu überwindende Energiebarriere γ_i darstellt, die Hin- und Rückumwandlung gleichermaßen unterdrückt. Unter diesen Gesichtspunkten wäre die zweite der beiden oben vorgestellten Theorien etwas wahrscheinlicher. Offen bleibt dagegen, welche kristallographischen Randbedingungen entscheiden, ob eine Versetzung insgesamt eher stabilisierend oder unterdrückend auf das Martensit wirkt. Es ist anzunehmen, dass Burgersvektor, Verhältnis von Stufen- zu Schraubenanteil und Wahl der martensitischen Variante eine Rolle spielen.

5.4.2 Sprünge der Reaktionsfront ohne sichtbare Ursache

Die Beobachtung, dass Sprünge der Reaktionsfront manchmal auch ohne sichtbare Defekte stattfinden, ist aufgrund der wenigen Anhaltspunkte schnell diskutiert. Zum einen ist es möglich, dass vorhandene Versetzungen schlicht nicht gefunden wurden. Zum anderen könnten an der Reaktionsfront aggregierte Punktdefekte zu einer ähnlichen Immobilisation wie Versetzungen führen. Eine solche kinetische Stabilisierung (*kinetic stabilization*) von Martensit wurde auch in der Literatur bereits diskutiert [156].

5.5 Umwandlungsermüdung

Bei den Experimenten zur Umwandlungsermüdung hat sich ergeben, dass Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ zwei verschiedene Ermüdungsmechanismen aufweist, während bei Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ selbst nach 500 thermischen Zyklen keine irreversiblen Änderungen der Mikrostruktur festgestellt werden konnten.

5.5.1 Geschwindigkeit und Zeitpunkte der Phasenumwandlung

Die im Laufe der Ermüdungsexperimente auftretenden Doppelbelichtungen wurden in Abschnitt 4.5.1 genutzt, um die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung abzuschätzen und in Abschnitt 4.5.3.4, um den zeitlichen Verlauf der Umwandlungszeitpunkte zu bestimmen. Es ist deshalb sinnvoll, beide Abschnitte zusammen zu diskutieren.

Die Existenz von Doppelbelichtungen zeigt, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der untersuchten Probenausschnitte deutlich unter der Belichtungszeit der TEM-Kamera liegt. Die Anzahl der Zyklen pro Zeiteinheit wird experimentell damit durch die Geschwindigkeit der TEM-Kamera begrenzt. Der Einsatz moderner Hochgeschwindigkeitskameras wäre für Umwandlungsexperimente an TiNiCu interessant, um in einer annehmbaren Zeit eine deutlich höhere Zyklenzahl erreichen zu können. Die Schallgeschwindigkeit als obere physikalische Grenze erlaubt für mikroskopische Probenausschnitte eine Umwandlungsrate, die viele Größenordnungen über den erreichten 40 Zyklen/min liegt. Im ersten $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiment wurden bei 99 Zyklen insgesamt 98 Doppelbelichtungen gemessen, von denen 53 der Hin- und 45 der Rückumwandlung zuzuordnen sind. Damit gab es eine Wahrscheinlichkeit von durchschnittlich ungefähr 49,5%, dass eine Phasenumwandlung zu einer Doppelbelichtung führt. Die Prozesszeit der TEM-Kamera lässt sich mit der bekannten Belichtungszeit von 200 ms aus der Anzahl der TEM-Aufnahmen pro Periodendauer berechnen und betrug ca. 126 ms pro TEM-Aufnahme. Es folgt, dass ein Nachweis der Phasenumwandlung anhand einer Doppelbelichtung während ungefähr 81% der Belichtungszeit möglich war. Für das zweite $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperiment mit einer Belichtungszeit von 100 ms ergibt sich ein Wert von 45%. Beides sind glaubwürdige Werte, wodurch die Methode zur Bestimmung der Umwandlungszeitpunkte gestützt wird.

In beiden $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperimenten zeigt der Verlauf der Umwandlungszeitpunkte τ_i (vgl. Abb. 4.25a und 4.25b) keine offensichtlichen Trends. Dennoch ist auffällig, dass sich sowohl τ_A als auch τ_M während des Zyklierens verändern. Da sich beide Umwandlungszeitpunkte jedoch genau gleich verhalten, ist anzunehmen, dass die zum Verarbeiten und Speichern der TEM-Bilder benötigte Prozesszeit nicht konstant war, sondern

im Laufe der Ermüdungsexperimente leicht variierte. Die Prozesszeit hat Einfluss auf die Messung der Umwandlungszeitpunkte τ_i , weil der absolute Zeitpunkt t_D einer Doppelbelichtung berechnet wird, indem die fortlaufende Nummerierung einer TEM-Aufnahme mit der als konstant angenommenen Summe aus Belichtungs- und Prozesszeit multipliziert wird. Ein Bestimmen von t_D über einen Zeitstempel der Bilddateien war mit der verwendeten Kamera-Software nicht möglich. Aufgrund der fehlenden Trends im Verlauf der Umwandlungszeitpunkte ist es nun möglich, wichtige Erkenntnisse über den Einfluss des Zyklierens auf die mittlere Proben temperatur und die Umwandlungstemperaturen zu gewinnen.

Die mittlere Proben temperatur würde sich im Laufe eines Ermüdungsexperiments ändern, wenn die Kühlphase zu kurz wäre, um ein vollständiges Abkühlen der Probe auf RT gewährleisten zu können, oder wenn der Kontaktwiderstand zwischen STM-Spitze und Probe aufgrund von mechanischen Instabilitäten zu Variationen im zyklischen Temperaturprofil führen würde. In beiden Fällen wäre die Interpretation der Ermüdungsexperimente erschwert. Dadurch, dass der Verlauf der Umwandlungszeitpunkte keine eindeutigen Trends aufweist und sich τ_A und τ_M außerdem genau gleich verhalten, kann eine Änderung der mittleren Proben temperatur allerdings ausgeschlossen werden. Es lässt sich damit schlussfolgern, dass die beobachteten irreversiblen mikrostrukturellen Änderungen tatsächlich aus der Umwandlungsermüdung resultieren.

Es wäre dagegen falsch zu behaupten, dass sich auch die Umwandlungstemperaturen der untersuchten Probenausschnitte während des thermischen Zyklierens nicht verändern. Wie bereits bei der Diskussion des Dickeneffekts erläutert, sollten für Phasenumwandlungen auf mikroskopischer Ebene die beiden ortsabhängigen Umwandlungstemperaturen $T_M(\vec{x})$ und $T_A(\vec{x})$ verwendet werden. Der Verlauf der Umwandlungszeitpunkte τ_i zeigt nur, dass die Umwandlungstemperaturen $T_i(\vec{x})$ des sich umwandelnden Probenbereichs annähernd konstant bleiben. Es ist leicht einzusehen, dass die auf eine Änderung der Umwandlungstemperaturen hindeutende Unterdrückung bzw. Stabilisierung des Martensits nicht zu einem Verschieben der Umwandlungszeitpunkte τ_i führt, solange der betroffene Bereich überhaupt nicht umgewandelt wird.

5.5.2 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ -Ermüdungsexperimente

Neben dem vorgestellten $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ -Ermüdungsexperiment mit 100 thermischen Zyklen (vgl. Abb. 4.19) wurden drei vergleichbare Experimente mit bis zu 500 thermischen Zyklen durchgeführt. Anders als bei Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ konnten dabei nie irreversible mi-

krostrukturelle Änderungen oder andere Anzeichen für eine einsetzende Umwandlungsermüdung beobachtet werden. In Übereinstimmung mit der Literatur deutet dies auf eine mit dem Kupferanteil zunehmende zyklische Stabilität hin, die aus der besseren kristallographischen Kompatibilität zwischen Austenit und Martensit resultiert [25–27]. Eine ausführlichere Erläuterung des Zusammenhangs von Umwandlungsermüdung, kristallographischer Kompatibilität und thermischer Hysterese wurde bereits in Abschnitt 2.6.1 gegeben.

Irreversible mikrostrukturelle Effekte während der ersten 100 thermischen Zyklen von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ wären mit der aktuellen Literatur zur Umwandlungsermüdung von Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen nicht zu vereinbaren gewesen. Die Ergebnisse der $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ -Ermüdungsexperimente sind somit auch deshalb wichtig, weil sie die Zuverlässigkeit und Stabilität der in-situ Methode untermauern.

5.5.3 $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ -Ermüdungsexperimente

Die Ermüdungsexperimente an Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ haben zwei deutlich voneinander abgegrenzte Mechanismen der Umwandlungsermüdung erkennbar gemacht. Zum einen eine Unterdrückung der Martensitbildung (vgl. Abb. 4.20), zum anderen eine Stabilisierung des Martensits (vgl. Abb. 4.22). Beide Effekte lassen sich durch eine während des Zyklirens entstehende Defektstruktur erklären. Tatsächlich ist die Diskussion der Ermüdungsexperimente eine direkte Fortsetzung der Diskussion des Einflusses von Defekten auf die Umwandlungsdynamik und basiert ebenso auf den mit Abbildung 5.2 eingeführten Größen.

In beiden vorgestellten Ermüdungsexperimenten wurde beobachtet, dass die Phasengrenzfläche während des Zyklirens einen zunehmend zickzackförmigen Verlauf annimmt (vgl. Abb. 4.22d, 4.22e und 4.20e). Dies ist ein direkter Hinweis darauf, dass Defekte entstehen und eine Pinning-Kraft auf die Phasengrenzfläche ausüben, wodurch die zum Aufrechterhalten der Phasenumwandlung zu überwindende Energiebarriere $\gamma_i(\vec{x})$ lokal erhöht wird. Aus dem Verlauf der Phasengrenzfläche ergibt sich ein Abstand der Defekte im Bereich von 0,1–1 μm . Die kurzfristige Umkehr der Ermüdungseffekte passt auch gut zu dem Bild einer sich ausbildenden Pinning-Kraft, weil das Überwinden einer Energiebarriere im Allgemeinen ein thermisch aktivierter Prozess ist. Dadurch erklärt sich, warum die Mikrostruktur manchmal den Zustand aus vorangegangenen Zyklen annimmt und warum die Wahrscheinlichkeit einer vollständigen Erholung, wie z. B. in Abbildung 4.20d, mit zunehmender Zyklenzahl sinkt. Außerdem ist anzunehmen, dass es sich bei den

ruckartigen Sprüngen innerhalb eines Zyklus (vgl. Abb 4.24) um den gleichen Prozess wie bei der Umkehr der Ermüdungseffekte handelt: Die Reaktionsfront überwindet thermisch aktiviert die Pinning-Kraft von Defekten.

Auffällig ist, dass die Umkehr der Martensitunterdrückung (Auf und Ab des Martensitanteils in Abb. 4.21) häufiger und ausgeprägter stattfindet als die Umkehr der Martensitstabilisierung (Pfeile in Abb. 4.23). Gleiches gilt für die ruckartigen Sprünge der Reaktionsfront innerhalb einzelner Zyklen. Sie wurden 16 mal in Kühlphasen des Experiments mit der unterdrückten Martensitbildung, aber nur 2 mal in Heizphasen des Experiments mit der Martensitstabilisierung beobachtet. Es ist unwahrscheinlich, dass die während des Zyklierens entstehende Defektstruktur zu einer so plötzlichen Zunahme der Energiebarriere γ_A führt, dass ein thermisch aktiviertes Überwinden der Defekte im Falle der Martensitstabilisierung nur selten beobachtet werden kann. Viel wahrscheinlicher ist, dass die Martensitstabilisierung, anders als die Martensitunterdrückung, neben einer Erhöhung von γ_A auch auf einer Abnahme der Gleichgewichtstemperatur T_0 basiert. In diesem Falle spielen thermisch aktivierte Prozesse eine deutlich geringere Rolle. Bezogen auf die Umwandlungstemperaturen führt die Martensitstabilisierung zu einer Zunahme von $T_A(\vec{x})$, während die Martensitunterdrückung $T_M(\vec{x})$ verringert.

Im Laufe des Zyklierens ändert sich in beiden vorgestellten Ermüdungsexperimenten nicht nur der Flächenanteil, sondern auch die Mikrostruktur des Martensits. Im Falle der unterdrückten Martensitbildung besteht das verbleibende Martensit nicht mehr aus einer einzelnen, sondern aus vielen miteinander konkurrierenden Varianten, wie aus der zunehmend komplexen Mikrostruktur abgelesen werden kann (roter Kreis in Abb. 4.20c). Ein solches Verhalten passt zu der Annahme, dass Defekte die sich ausbreitende Reaktionsfront blockieren. Die Martensitstabilisierung hat dagegen nicht zum Unterbrechen der Zwillingsstruktur aufgrund vieler konkurrierender Varianten geführt, sondern ist mit der Entstehung einer neuen Variante einhergegangen, die klar von der ursprünglichen abgegrenzt ist (vgl. Abb 4.22g). Die neue Variante ist möglicherweise eine Folge der von der STM-Spitze ausgeübten mechanischen Spannung, die eine Änderung der Martensitstruktur energetisch günstig gemacht hat. Unklar ist der Zusammenhang mit der Martensitstabilisierung. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass die neue Variante die Martensitstabilisierung direkt verursacht hat, weil die Mikrostruktur bei RT bereits nach 24 Zyklen der Mikrostruktur am Ende des Ermüdungsexperiments entspricht, obwohl sich die Martensitstabilisierung weiterhin kontinuierlich aufbaut. Entweder wird die neue Variante einfacher durch die entstehenden Defekte stabilisiert und führt so indirekt zur Martensitstabilisierung oder es gibt keinen unmittelbaren Zusammenhang zwischen beiden Phänomenen. Die

Beobachtung, dass die Martensitstabilisierung nicht zum Ausbilden einer komplexen Mikrostruktur mit vielen konkurrierenden Varianten führt, passt dagegen zu der Annahme, dass die Martensitstabilisierung auch auf einer Abnahme der Gleichgewichtstemperatur T_0 und nicht allein auf einem Blockieren der Reaktionsfront basiert.

Offen ist die Natur der beim Zyklieren entstehenden Defekte. Versetzungen sind der wahrscheinlichste Kandidat, wurden aber nicht unmittelbar beobachtet. Es sollte allerdings betont werden, dass die beiden beobachteten Ermüdungseffekte qualitativ genau der Martensitstabilisierung und -unterdrückung durch Versetzungen entsprechen (vgl. Abb. 4.16 und 4.17). Ebenso wurde sowohl aus den Ermüdungsexperimenten, als auch aus den Experimenten zum Einfluss von Versetzungen geschlussfolgert, dass die Martensitstabilisierung neben einer Erhöhung der Energiebarriere γ_A wahrscheinlich auch auf einem Abnehmen der Gleichgewichtstemperatur T_0 basiert. Die Ergebnisse der zwei unterschiedlichen Arten von Experimenten ergänzen sich somit gegenseitig und ergeben ein übereinstimmendes Gesamtbild. Es ist damit wahrscheinlich, dass thermisches Zyklieren Versetzungen erzeugt, die in den eigenen Experimenten schlicht nicht gefunden wurden. Der experimentelle Aufbau macht ein nachträgliches Analysieren von Defektstrukturen schwierig, weil die Probe aufgrund des fragilen Kontakts zwischen STM-Spitze und Platinstreifen im geheizten Zustand weder bewegt noch gekippt werden kann. Ein Transfer in den Doppelkipp-Heizhalter von Gatan hat leider zum Verlust der Proben geführt.

Nach bestem Wissen des Autors dieser Arbeit wird in der Literatur nicht von in-situ Experimenten berichtet, mit denen die mikrostrukturellen Änderungen von Formgedächtnislegierungen während der ersten 100 thermischen Zyklen direkt untersucht wurden. Simon et al. konnten die Vervielfältigung von Versetzungen in TiNi nach einigen wenigen thermischen Zyklen mittels in-situ TEM nachweisen, wodurch die Annahme, dass es sich bei den eigenen Defekten wahrscheinlich um Versetzungen handelt, gestärkt wird [117]. Die Entstehung einer neuen Variante ähnelt wiederum den Ergebnissen von Jones et al., die eine kontinuierliche Änderung der Textur während der ersten 20 thermischen Zyklen von TiNi mit in-situ Synchrotronbeugung beobachtet haben [118].

Der Großteil der Literatur zur Umwandlungsermüdung befasst sich allerdings mit makroskopischen Proben ohne die Möglichkeit zur unmittelbaren Analyse der Mikrostruktur, ein Überblick wurde hierzu bereits in Abschnitt 2.6.2 gegeben. Wie beschrieben, werden als Ursache für die sich zum Teil widersprechenden Änderungen der Umwandlungstemperaturen sowohl Martensitstabilisierung als auch Martensitunterdrückung aufgeführt. Die irreversiblen mikrostrukturellen Änderungen, die während der eigenen in-situ Ermüdungsexperimente beobachtet wurden, zeigen nun eindeutig, dass thermisches Zyklieren

unter mechanischer Last auf mikroskopischer Skala sowohl zur Stabilisierung als auch zur Unterdrückung des Martensits führen kann. Dabei ist anzunehmen, dass die lokale Mikrostruktur und der jeweilige kristallographische Spannungszustand ausschlaggebend dafür sind, welcher der beiden Mechanismen in Erscheinung tritt. So kann der kristallographische Spannungszustand polykristalliner Materialien je nach Probenposition und thermischer Vorgeschichte sowohl zwischen verschiedenen Körnern, aber auch innerhalb eines Kornes deutlich variieren, wie mittels Röntgen-Mikrobeugung an dünnen Schichten metallischer Materialien gezeigt wurde [157,158]. Im Falle von Formgedächtnislegierungen kann insbesondere die Orientierung des Martensits relativ zur als stressfrei anzunehmenden Probenoberfläche zu lokal variierenden Spannungszuständen führen. Die Umwandlungsermüdung einer makroskopischen Formgedächtnislegierung ergibt sich somit aus der Summe der einzelnen mikroskopischen Effekte. Es ist deshalb nicht sinnvoll, sich während des Zyklirens ändernde Eigenschaften einer Formgedächtnislegierung ausschließlich der Martensitstabilisierung oder der Martensitunterdrückung zuzuordnen. Unter Berücksichtigung der Literatur und der eigenen Ergebnisse lässt sich folgende Theorie aufstellen:

- Thermisches Zyklieren führt zum Ausbilden von Versetzungen.
- Versetzungen erhöhen die zum Vorantreiben der Phasenumwandlung zu überwindenden Energiebarrieren γ_i gleichermaßen und stellen somit immer ein Hindernis für die Phasenumwandlungen dar. Es ist außerdem möglich, dass die Gleichgewichtstemperatur T_0 verringert wird, was zu einer Stabilisierung des Martensits führt.
- Die Kombination aus den beiden zuerst genannten Punkten führt sowohl zu der Martensitstabilisierung als auch zu der Martensitunterdrückung, welche wiederum die Ursache für die Umwandlungsermüdung darstellen.

5.6 HRTEM

Das Vorhaben, die Reaktionsfront atomar aufgelöst während der Phasenumwandlung zu untersuchen, hat nur teilweise zum Erfolg geführt. Der Dickeneffekt auf der einen und die Strahleffekte auf der anderen Seite führen dazu, dass die Phasenumwandlung nur in vergleichsweise dicken Probenbereichen und mit geringer Intensität abgebildet werden kann, wodurch HRTEM stark beeinträchtigt wird. Tatsächlich können die in-situ HRTEM Experimente nur aufgrund der Gitterreflexe in den FFT als HRTEM eingestuft werden, einzelne Atomsäulen lassen sich dagegen nur schwach erkennen. Dementsprechend gering ist der zusätzliche Erkenntnisgewinn dank der atomaren Auflösung.

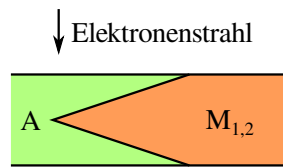


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Querschnitts der Phasengrenzfläche.

Alle untersuchten martensitischen Zwillinge genügen den bekannten kristallographischen Zusammenhängen und verfügen über atomar scharfe Zwillingsgrenzen. Die Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit ließ sich dagegen nie atomar scharf abbilden. Stattdessen geht das Martensit typischerweise in Form einer diffusen Grenzfläche in Austenit über, wie z. B. in Abbildung 4.28 gesehen werden kann. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass sich beide Phasen auf atomarer Ebene durch kontinuierliche Atomverschiebungen ineinander umwandeln. Stattdessen ist anzunehmen, dass das Martensit im Probenquerschnitt nadelförmig in das Austenit hineinragt, weil das Austenit in der Nähe der Oberfläche stabilisiert wird, wie in Abschnitt 5.3 bereits diskutiert wurde. Die im TEM diffus erscheinende Phasengrenzfläche ergibt sich so durch eine Überlagerung beider Kristallstrukturen, wie in Abbildung 5.4 schematisch dargestellt ist. In vielen Experimenten wurde außerdem eine Zickzackkontur der Phasengrenzfläche beobachtet (vgl. Abb. 4.10, 4.27e und 4.28a), wodurch die in der Literatur anhand von Finite-Elemente-Simulationen vorhergesagte Zickzack-Morphologie experimentell bestätigt wird [46, 47] (vgl. Abschnitt 2.2.2). Anzeichen einer ausgeprägten Sägezahn-Morphologie wurden dagegen nicht gefunden. Auch dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, nach der die zusätzliche Energiereduktion der Sägezahn-Morphologie ausgehend von der Zickzack-Morphologie vernachlässigbar ist, wodurch beide Morphologien ein vergleichbares Erscheinungsbild aufweisen [47].

Eine weitere Erkenntnis betrifft die Möglichkeit einer Zwischenphase, die nur während der tatsächlich ablaufenden Phasenumwandlung in Erscheinung tritt. In allen in-situ Experimenten mit atomarer Auflösung hat sich die Phasengrenzfläche während der Phasenumwandlung weder in ihrer Morphologie verändert, noch sind Phasen aufgetreten, die im stationären Zustand nicht vorhanden waren. Beim Wechsel von einer stationären Phasengrenzfläche zu einer sich bewegenden Reaktionsfront treten keine Veränderungen auf, die über ein Verschieben der einzelnen Martensitspitzen relativ zueinander hinausgehen. Damit ist eine dynamische Zwischenphase im Rahmen der erreichten Auflösung als unwahrscheinlich einzustufen.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die beiden Formgedächtnislegierungen TiNi und TiNiCu mit Hilfe von in-situ TEM untersucht, um den genauen Ablauf der thermisch induzierten reversiblen martensitischen Phasenumwandlung auf mikroskopischer Ebene zu studieren. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Einfluss von Defekten, den Größeneffekten aufgrund einer abnehmenden Probendicke und der Umwandlungsermüdung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.

Dafür wurden sowohl kommerziell erworbene als auch eigens hergestellte Formgedächtnislegierungen mit unterschiedlichen Wärmebehandlungen präpariert und anschließend mit TEM und DSC-Messungen charakterisiert. Hier bestand das Ziel darin, über mindestens eine TiNi und eine TiNiCu Probe zu verfügen, die den Anforderungen von in-situ TEM genügt. Dies war dank der eigens hergestellten Legierungen $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ erfolgreich, die dementsprechend für alle weiteren in-situ Experimente verwendet wurden. Das Austenit beider Proben entspricht der kubischen B2-Phase, während das Martensit von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ in der monoklinen B19'-Phase und das von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ in der orthorhombischen B19-Phase vorliegt. In den makroskopischen Proben finden sowohl Hin- als auch Rückumwandlung zwischen RT und 100 °C statt, wie mit Hilfe von DSC-Messungen festgestellt wurde. Außerdem liegt die thermische Hysterese von Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ mit $\Delta T_{\text{H}} = 5,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ deutlich unter der von Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ mit $\Delta T_{\text{H}} = 30,0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Die verschiedenen wissenschaftlichen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich nun wie folgt zusammenfassen: Mit abnehmender Dicke der TEM-Proben werden sowohl die Umwandlungstemperaturen als auch die Breite der martensitischen Zwillinge verringert, wobei der eindeutige Zusammenhang zwischen Zwillingsbreite und Probendicke in der Literatur bislang noch nicht nachgewiesen wurde. Während der Dickeneffekt als solcher zwar bekannt ist, können viele Erklärungsansätze dank der eigenen Ergebnisse als unwahrscheinlich eingestuft werden. Dazu gehört die Vermutung, dass die Umwandlungstemperaturen abnehmen, weil eine Titanoxidschicht den Titananteil in der darunterlie-

genden Formgedächtnislegierung herabsetzt [14, 126]. Gegen eine solche Theorie spricht die Beobachtung, dass der Dickeneffekt in Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ und $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ gleichermaßen vorhanden ist, obwohl beide Legierungen unterschiedlich stark auf einen abnehmenden Titananteil reagieren [153, 154]. Ebenso kann eine abnehmende Korngröße nicht die dominierende Ursache des Dickeneffekts ausmachen, weil die Korngröße der eigenen Proben unabhängig von der Probendicke ist. Stattdessen wurde argumentiert, dass der Dickeneffekt aus einem Zusammenspiel zwischen Dehnungsenergie, Zwillingsenergie und Probendicke resultiert.

Der Dickeneffekt ist für die Umsetzbarkeit und Interpretation von TEM in-situ Experimenten von großer Bedeutung und darf deshalb nicht nur als isoliertes physikalisches Phänomen betrachtet werden. Die Kombination aus Dickeneffekt und konventionellen TEM-Proben mit zum Rand hin stetig abnehmender Probendicke hat es ermöglicht, die Position der Phasengrenzfläche gezielt durch Variationen der Proben temperatur zu kontrollieren. So wurde der Dickeneffekt nicht nur als wissenschaftlich interessanter Größeneffekt untersucht, sondern bewusst eingesetzt, um verschiedene andere experimentelle Beobachtungen mit einer Änderung der Gleichgewichtstemperatur oder dem Vorhandensein von Umwandlungsbarrieren in Verbindung zu bringen.

Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, dass Versetzungen die Phasenumwandlungen in Formgedächtnislegierungen signifikant beeinflussen. Besonders wichtig ist hierbei die Erkenntnis, dass sich eine lokale Ansammlung von Versetzungen asymmetrisch auf Hin- und Rückumwandlung auswirken kann. Außerdem hängt der Einfluss von Versetzungen von der jeweiligen Probenposition ab und kann sowohl zur Martensitstabilisierung als auch zur Martensitunterdrückung führen. Die lokal asymmetrische Wirkung auf Hin- und Rückumwandlung wurde als Zusammenspiel einer Änderung der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur auf der einen und kinetischer Barrieren auf der anderen Seite diskutiert. Die Abhängigkeit von der Probenposition legt wiederum nahe, dass die umgebende Mikrostruktur und der kristallographische Spannungszustand von hoher Bedeutung für den Einfluss von Versetzungen auf die Phasenumwandlungen sind. So ist ein erster Ansatz gegeben, um die Eigenschaften zukünftiger Formgedächtnismaterialien besser kontrollieren zu können.

Die Experimente zur Umwandlungsermüdung von Formgedächtnislegierungen sind ebenso als erfolgreich einzustufen. Es konnte gezeigt werden, dass Probe $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}^{(8)}$ selbst nach 500 thermischen Zyklen keine irreversiblen mikrostrukturellen Änderungen aufweist, während für Probe $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{49}^{(7)}$ bereits nach 100 Zyklen zwei verschiedene Mechanismen der Umwandlungsermüdung nachgewiesen wurden. Der Unterschied zwischen

den beiden Legierungen lässt sich auf den bekannten Zusammenhang zwischen der Umwandlungsermüdung und der thermischen Hysterese zurückführen [25–27] und wurde verwendet, um die Stabilität und Zuverlässigkeit der neu entwickelten in-situ Methode zu bestätigen. Die unmittelbare Beobachtung der Umwandlungsermüdung auf mikrostruktureller Ebene während der ersten 100 thermischen Zyklen einer Ti-Ni Legierung stellt dagegen eine methodische und wissenschaftliche Neuheit dar. Die beiden Ermüdungsmechanismen konnten als Martensitunterdrückung und Martensitstabilisierung identifiziert werden, wobei sich die Martensitunterdrückung durch einen abnehmenden Martensitanteil während der Kühlphase und die Martensitstabilisierung durch einen zunehmenden Martensitanteil während der Heizphase auszeichnet. Es gibt deutliche Anzeichen dafür, dass eine aufgrund des Zyklierens entstehende Defektstruktur die physikalische Ursache beider Effekte darstellt. Diese Defektstruktur wirkt lokal asymmetrisch auf die Reaktionsfront und unterdrückt je nach Probenposition entweder die Hin- oder die Rückumwandlung. Damit stehen die Ergebnisse zur Umwandlungsermüdung in direkter Verbindung mit der Wirkung von Versetzungen während einzelner thermischer Zyklen. Je nach umgebender Mikrostruktur und kristallographischem Spannungszustand kann thermisches Zyklieren zur Martensitstabilisierung oder Martensitunterdrückung führen, wobei das Verhalten makroskopischer Formgedächtnislegierungen der Summe der einzelnen mikroskopischen Effekte entspricht und sich somit nicht ausschließlich einem einzelnen Mechanismus zuordnen lässt. Die Ergebnisse zur Umwandlungsermüdung wurden ebenso im Kontext der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur und kinetischer Barrieren diskutiert. Eine genaue Identifizierung der Defekte war nicht möglich, es wird allerdings angenommen, dass es sich hierbei um Versetzungen handelt.

Die Experimente zum Studium der sich bewegenden Reaktionsfront mittels atomarer Auflösung führten dagegen nur teilweise zum gewünschten Ziel. Die Position der Phasengrenzfläche ließ sich zwar erfolgreich mit einer Genauigkeit von wenigen Nanometern kontrollieren, allerdings führt die Kombination aus Dickeneffekt auf der einen und verschiedenen Strahleffekten auf der anderen Seite dazu, dass sich die Phasenumwandlung nur in vergleichsweise dicken Probenbereichen mit einer geringen Strahlintensität beobachtet lässt. Dadurch wird hochauflösendes TEM deutlich erschwert. Hinzu kommt die Erkenntnis, dass der Übergang zwischen Austenit und Martensit im TEM unvermeidbar diffus erscheint, weil das Martensit im Probenquerschnitt nadelförmig in das Austenit hineinragt, wodurch der Beitrag der Martensitstruktur zum Kontrast der HRTEM-Aufnahme kontinuierlich abnimmt.

A Anhang

A.1 Bearbeitung der HRTEM-Aufnahmen

Eine HRTEM-Aufnahme lässt sich in zwei Stufen aufbereiten: Zum einen kann eine Rauschfilterung durchgeführt werden, indem die FFT der zu bearbeitenden Aufnahme mit einer Maske multipliziert wird, die jegliche Intensität außerhalb der Gitterreflexe auf Null bzw. schwarz setzt. Eine anschließende Rücktransformation erzeugt die rauschgefilterte HRTEM-Aufnahme. Wenn zusätzlich noch einzelne Bereiche der HRTEM-Aufnahme je nach Kristallorientierung eingefärbt werden sollen, wird eine Maske für jede der gewünschten Orientierungen benötigt. So liegen nach der Rücktransformation mehrere rauschgefilterte HRTEM-Aufnahmen vor, die unterschiedlich eingefärbt und addiert das Endresultat ergeben.

In Abbildung A.1a ist eine unbearbeitete HRTEM-Aufnahme martensitischer Zwillinge zu sehen, die nach Anwenden der oben beschriebenen Methode zu Abbildung A.1b wird. Letztere wurde bereits in Abschnitt 4.6.2 gezeigt. Die beiden einzelnen gefilterten und eingefärbten TEM-Aufnahmen, die addiert Abbildung A.1b ergeben, sind in den Abbildungen A.1c und A.1d zu finden. Abbildung A.1e zeigt die FFT der HRTEM-Aufnahme, die multipliziert mit der Maske in Abbildung A.1f bzw. A.1g nach der Rücktransformation wiederum Abbildung A.1c bzw. A.1d erzeugt.

Anhand von Abbildung A.2 wird deutlich, wie hilfreich diese Methode zum Aufbereiten von HRTEM-Aufnahmen mit schlechtem Kontrast ist. Die unbearbeiteten TEM-Aufnahmen in der oberen Reihe von Abbildung A.2 entsprechen den bearbeiteten in der unteren Reihe. Während die Aufnahmen in der oberen Reihe nahezu identisch aussehen und kaum mehr als einen grauen Schleier zeigen, ergibt sich nach Rauschfiltern und Einfärben der Zwillinge die in der unteren Reihe deutlich zu erkennende Rückumwandlung von Martensit (rot/grün) zu Austenit (schwarz). Diese ist Teil der in Abschnitt 4.6.3 vorgestellten Ergebnisse zum in-situ HRTEM der Reaktionsfront.

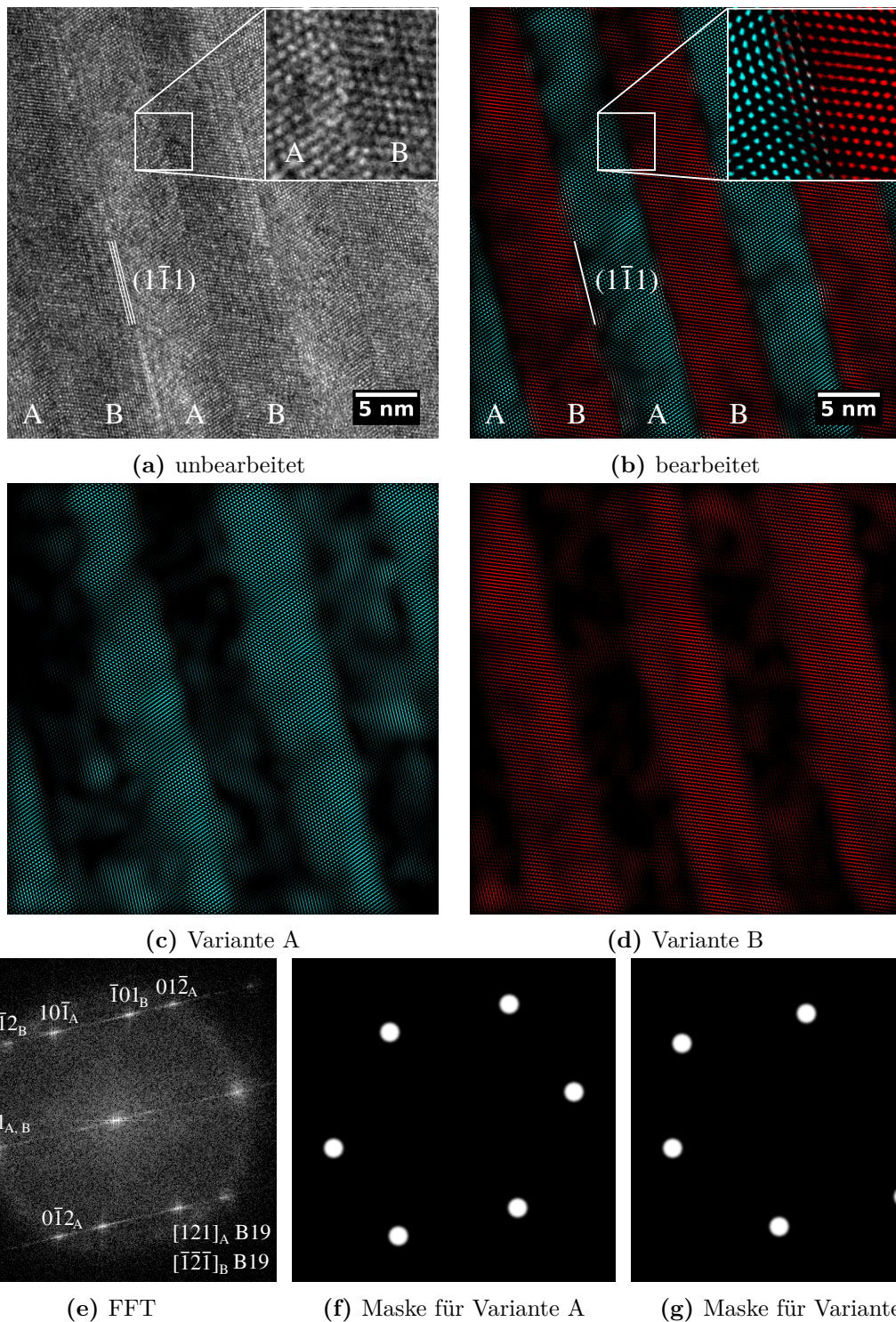


Abbildung A.1: HRTEM-Aufnahme martensitischer Zwillinge (a) vor und (b) nach Aufbereitung. Die beiden einzelnen gefilterten und eingefärbten TEM-Aufnahmen, die addiert die Aufnahme in (b) ergeben, sind in (c) und (d) zu sehen. (e) Die FFT der HRTEM-Aufnahme und (f), (g) die Masken, die zum Filtern der beiden Zwillingsorientierungen verwendet wurden. Multipliziert mit (e) erzeugen sie nach Rücktransformation (c) und (d).

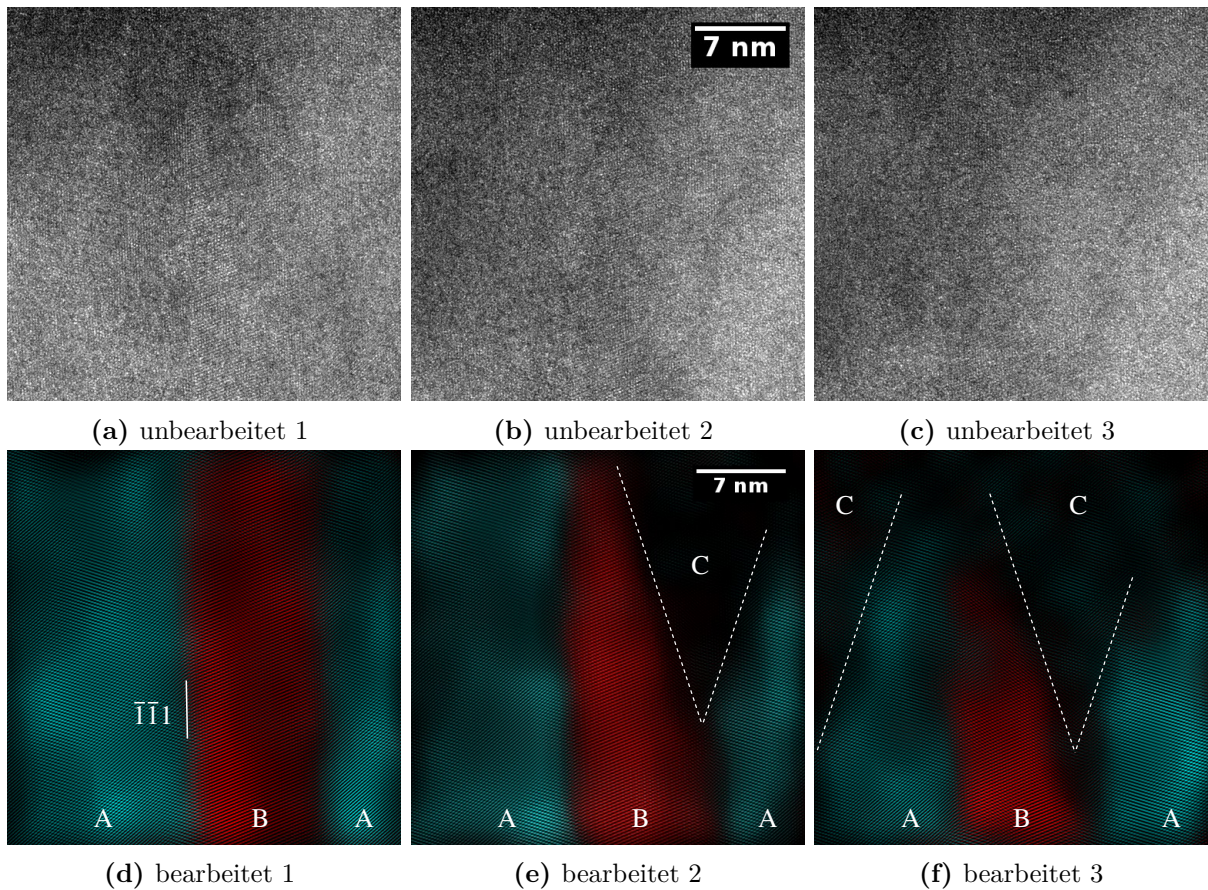


Abbildung A.2: (a)–(c) Unbearbeitete HRTEM-Aufnahmen, die die Rückumwandlung von Martensit zu Austenit zeigen. Aufgrund des schlechten Kontrasts ist kaum mehr als ein grauer Schleier zu sehen, alle drei Aufnahmen sind nicht voneinander zu unterscheiden. (d)–(f) Nach Rauschfilterung und Einfärben der Kristallorientierungen ist die Phasenumwandlung deutlicher zu erkennen.

A.2 Kristallstrukturen

Tabelle A.1: Verschiedene Legierungen samt Gitterparameter, die bei entsprechender Temperatur in der jeweils angegeben Phase vorliegen.

| Phase | Legierung | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Winkel $\neq 90^\circ$ | Quelle |
|---|--|--------|--------|--------|--|--------|
| B2 (kubisch) | TiNi | 3,015 | a | a | - | [143] |
| | Ti _{49,5} Ni _{40,5} Cu ₁₀ | 3,03 | a | a | - | [159] |
| | Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅ | 3,0413 | a | a | - | [72] |
| B19' (monoklin) | TiNi | 2,885 | 4,120 | 4,622 | $\beta = 96,8^\circ$ | [160] |
| | Ti _{50,8} Ni _{49,2} | 2,898 | 4,108 | 4,646 | $\beta = 97,78^\circ$ | [76] |
| B19 (orthorhomb.) | Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅ | 2,9188 | 4,2828 | 4,531 | - | [81] |
| | Ti _{49,5} Ni _{40,5} Cu ₁₀ | 2,881 | 4,279 | 4,514 | - | [159] |
| R (hexagonal) | Ti _{49,77} Ni _{50,23} | 7,38 | a | 5,32 | $\gamma = 120^\circ$ | [90] |
| | Ti _{49,2} Ni _{50,8} | 7,3451 | a | 5,2718 | $\gamma = 120^\circ$ | [89] |
| andere Ti-Ni Verbindungen | Ti ₂ Ni/Ti ₄ Ni ₂ O | 11,33 | a | a | - | [161] |
| | Ti ₃ Ni ₄ | 6,704 | a | a | $\alpha = \beta = \gamma = 113,85^\circ$ | [162] |
| | Ti ₂ Ni ₃ (298 K) | 4,381 | 4,341 | 13,447 | - | [91] |
| | Ti ₂ Ni ₃ (373 K) | 3,099 | a | 1,3583 | $\gamma = 120^\circ$ | [91] |
| | TiNi ₃ | 5,1010 | a | 8,3067 | - | [163] |
| | TiCu | 3,11 | a | 5,9 | - | [164] |
| | Ti ₂ Cu ₃ | 3,13 | a | 13,95 | - | [164] |
| | Ti ₃ Cu ₄ | 3,126 | a | 19,964 | - | [164] |
| Ti(Ni _{1-x} Cu _x) ₂ | 3,1 | a | 7,98 | - | [164] | |

Tabelle A.2: Die Atompositionen für verschiedene Phasen, die zusammen mit den Symmetrioperationen der Raumgruppe die jeweilige Kristallstruktur vollständig definieren [81, 89].

| Phase | Element | x | y | z | Wyckoff-Position |
|---------------------------|---------------|---------|---------|---------|------------------|
| B19' (P2 ₁ /m) | Titan | 0,40453 | 0,70928 | 0,25 | 2e |
| | Nickel | 0,01575 | 0,04477 | 0,25 | 2e |
| B19 (Pmma) | Titan | 0,25 | 0 | 0,29836 | 2e |
| | Nickel/Kupfer | 0,25 | 0,5 | 0,7832 | 2f |
| R (P $\bar{3}$) | | 0 | 0 | 0 | 1a |
| | Titan | 1/3 | 2/3 | 0,028 | 2d |
| | | 0,318 | -0,008 | 0,337 | 6g |
| | | 0 | 0 | 0,5 | 1b |
| | Nickel | 1/3 | 2/3 | 0,562 | 2d |
| | | 0,322 | -0,0169 | 0,852 | 6g |

Literaturverzeichnis

- [1] K. Otsuka and X. Ren, *Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys*, Progress in Materials Science **50**, 511 – 678 (2005).
- [2] L. C. Chang and T. A. Read, Trans. AIME **189**, 47 (1951).
- [3] D. J. Fernandes, R. V. Peres, A. M. Mendes and C. N. Elias, *Understanding the shape-memory alloys used in orthodontics*, ISRN Dentistry **2011**, 132408– (2011).
- [4] J. V. Humbeeck, *Non-medical applications of shape memory alloys*, Materials Science and Engineering: A **273–275**, 134 – 148 (1999).
- [5] N. Morgan, *Medical shape memory alloy applications—the market and its products*, Materials Science and Engineering: A **378**, 16 – 23 (2004).
- [6] H. C. Zisser, *The omnipod insulin management system: the latest innovation in insulin pump therapy*, Diabetes Therapy **1**, 10–24 (2010).
- [7] L. Janke, C. Czaderski, M. Motavalli and J. Ruth, *Applications of shape memory alloys in civil engineering structures—overview, limits and new ideas*, Materials and Structures **38**, 578–592 (2005).
- [8] P. Krulevitch, A. P. Lee, P. B. Ramsey, J. C. Trevino, J. Hamilton and M. A. Northrup, *Thin film shape memory alloy microactuators*, Journal of Microelectromechanical Systems **5**, 270–282 (1996).
- [9] X. Huang and Y. Liu, *Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy*, Scripta Materialia **45**, 153 – 160 (2001).
- [10] M. S. M. Ali and K. Takahata, *Wireless microfluidic control with integrated shape-memory-alloy actuators operated by field frequency modulation*, Journal of Micromechanics and Microengineering **21**, 075005 (2011).

- [11] Y. Luo, M. Dahmardeh and K. Takahata, *Biocompatible circuit-breaker chip for thermal management of biomedical microsystems*, Journal of Micromechanics and Microengineering **25**, 055002 (2015).
- [12] A. Sadeghzadeh, E. Asua, J. Feuchtwanger, V. Etxebarria and A. García-Arribas, *Ferromagnetic shape memory alloy actuator enabled for nanometric position control using hysteresis compensation*, Sensors and Actuators A: Physical **182**, 122 – 129 (2012).
- [13] D. König, P. Buenconsejo, D. Grochla, S. Hamann, J. Pfetzinger-Micklich and A. Ludwig, *Thickness-dependence of the B2–B19 martensitic transformation in nanoscale shape memory alloy thin films: zero-hysteresis in 75 nm thick $Ti_{51}Ni_{38}Cu_{11}$ thin films*, Acta Materialia **60**, 306 – 313 (2012).
- [14] Y. Fu, S. Zhang, M. Wu, W. Huang, H. Du, J. Luo, A. Flewitt and W. Milne, *On the lower thickness boundary of sputtered TiNi films for shape memory application*, Thin Solid Films **515**, 80 – 86 (2006).
- [15] D. Wan and K. Komvopoulos, *Thickness effect on thermally induced phase transformations in sputtered titanium-nickel shape-memory films*, Journal of Materials Research **20**, 1606–1612 (2005).
- [16] G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny, A. Heckmann and M. Wagner, *Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys*, Materials Science and Engineering: A **378**, 24 – 33 (2004).
- [17] D. C. Lagoudas, D. A. Miller, L. Rong and P. K. Kumar, *Thermomechanical fatigue of shape memory alloys*, Smart Materials and Structures **18**, 085021 (2009).
- [18] R. Casati and A. Tuissi, *Effect of current pulses on fatigue of thin NiTi wires for shape memory actuators*, Journal of Materials Engineering and Performance **21**, 2633–2637 (2012).
- [19] O. W. Bertacchini, D. C. Lagoudas and E. Patoor, *Thermomechanical transformation fatigue of TiNiCu SMA actuators under a corrosive environment – part I: Experimental results*, International Journal of Fatigue **31**, 1571 – 1578 (2009).
- [20] X. Wang, J. V. Humbeeck, B. Verlinden and S. Kustov, *Thermal cycling induced room temperature aging effect in Ni-rich NiTi shape memory alloy*, Scripta Materialia **113**, 206 – 208 (2016).

-
- [21] H. Lin, S. Wu and J. Lin, *The martensitic transformation in Ti-rich NiTi shape memory alloys*, Materials Chemistry and Physics **37**, 184 – 190 (1994).
- [22] S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka, *Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys*, Acta Metallurgica **34**, 2045 – 2051 (1986).
- [23] P. Pappas, D. Bollas, J. Parthenios, V. Dracopoulos and C. Galiotis, *Transformation fatigue and stress relaxation of shape memory alloy wires*, Smart Materials and Structures **16**, 2560 (2007).
- [24] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy*, Springer US (2009).
- [25] C. Grossmann, J. Frenzel, V. Sampath, T. Depka and G. Eggeler, *Elementary transformation and deformation processes and the cyclic stability of NiTi and NiTiCu shape memory spring actuators*, Metallurgical and Materials Transactions A **40**, 2530 (2009).
- [26] C. Bechtold, C. Chluba, R. L. de Miranda and E. Quandt, *High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered NiTiCu shape memory films*, Applied Physics Letters **101**, 091903 (2012).
- [27] J. Cui, Y. S. Chu, O. O. Famodu, Y. Furuya, J. Hattrick-Simpers, R. D. James, A. Ludwig, S. Thienhaus, M. Wuttig, Z. Zhang and I. Takeuchi, *Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width*, Nat Mater **5**, 286–290 (2006).
- [28] S. D. la Flor, C. Urbina and F. Ferrando, *Effect of mechanical cycling on stabilizing the transformation behaviour of NiTi shape memory alloys*, Journal of Alloys and Compounds **469**, 343 – 349 (2009).
- [29] D. J. Hartl, P. K. Kumar, L. G. Machado, D. C. Lagoudas, B. Kiefer, P. Popov, P. B. Entchev and M. A. S. Qidwai, *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*, Springer (2008).
- [30] G. Olson and H. Hartman, *Martensite and life: Displacive transformations as biological processes*, Journal de Physique (Paris), Colloque **43**, 855–865 (1982).
- [31] P. M. Kelly and L. F. Rose, *The martensitic transformation in ceramics — its role in transformation toughening*, Progress in Materials Science **47**, 463 – 557 (2002).

- [32] W. Dan, W. Zhang, S. Li and Z. Lin, *A model for strain-induced martensitic transformation of TRIP steel with strain rate*, Computational Materials Science **40**, 101 – 107 (2007).
- [33] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and R. C. Wiley, *Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi*, Journal of Applied Physics **34**, 1475–1477 (1963).
- [34] V. Kokorin, L. Kozlova and A. Titenko, *Temperature hysteresis of martensite transformation in aging Cu–Mn–Al alloy*, Scripta Materialia **47**, 499 – 502 (2002).
- [35] H. Lin and S. Wu, *Strengthening effect on shape recovery characteristic of the equiaxed TiNi alloy*, Scripta Metallurgica et Materialia **26**, 59 – 62 (1992).
- [36] E. Makino, T. Mitsuya and T. Shibata, *Fabrication of TiNi shape memory micro-pump*, Sensors and Actuators A: Physical **88**, 256 – 262 (2001).
- [37] C. M. Pemble and B. C. Towe, *A miniature shape memory alloy pinch valve*, Sensors and Actuators A: Physical **77**, 145 – 148 (1999).
- [38] D. A. Hebda and S. R. White, *Effect of training conditions and extended thermal cycling on nitinol two-way shape memory behavior*, Smart Materials and Structures **4**, 298 (1995).
- [39] D. S. Lieberman, M. S. Wechsler and T. A. Read, *Cubic to orthorhombic diffusionless phase change— experimental and theoretical studies of auctd*, Journal of Applied Physics **26**, 473–484 (1955).
- [40] J. Bowles and J. Mackenzie, *The crystallography of martensite transformations I*, Acta Metallurgica **2**, 129 – 137 (1954).
- [41] J. Mackenzie and J. Bowles, *The crystallography of martensite transformations II*, Acta Metallurgica **2**, 138 – 147 (1954).
- [42] J. Christian, Journal of the Institute of Metals **84**, 386 (1955-56).
- [43] P. Potapov, S. Kulkoval, A. Shelyakov, K. Okutsu, S. Miyazaki and D. Schryvers, *Crystal structure of orthorhombic martensite in TiNi-Cu and TiNi-Pd intermetallics*, J. Phys. IV France **112**, 727 – 730 (2003).

-
- [44] K. Bhattacharya, *Crystallographic attributes of a shape-memory alloy*, Journal of Engineering Materials and Technology **121**, 93–97 (1999).
- [45] R. James and K. Hane, *Martensitic transformations and shape-memory materials*, Acta Materialia **48**, 197 – 222 (2000).
- [46] S. Stupkiewicz, G. Maciejewski and H. Petryk, *Low-energy morphology of the interface layer between austenite and twinned martensite*, Acta Materialia **55**, 6292 – 6306 (2007).
- [47] S. Stupkiewicz, G. Maciejewski and H. Petryk, *Elastic micro-strain energy of austenite–martensite interface in NiTi*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering **20**, 035001 (2012).
- [48] K. Knowles and D. Smith, *The nature of the parent-martensite interface in titanium-manganese*, Acta Metallurgica **29**, 1445 – 1466 (1981).
- [49] D. Liu and D. Dunne, *Atomic force microscope study of the interface of twinned martensite in copper–aluminium–nickel*, Scripta Materialia **48**, 1611 – 1616 (2003).
- [50] J. Christian and S. Mahajan, *Deformation twinning*, Progress in Materials Science **39**, 1 – 157 (1995).
- [51] M. Nishida, T. Hara, M. Matsuda and S. Ii, *Crystallography and morphology of various interfaces in Ti–Ni, Ti–Pd and Ni–Mn–Ga shape memory alloys*, Materials Science and Engineering: A **481–482**, 18 – 27 (2008).
- [52] J. L. Ericksen, *Equilibrium of bars*, Journal of Elasticity **5**, 191–201 (1975).
- [53] R. Abeyaratne and J. K. Knowles, *A continuum model of a thermoelastic solid capable of undergoing phase transitions*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **41**, 541 – 571 (1993).
- [54] A. Planes, F.-J. Pérez-Reche, E. Vives and L. Mañosa, *Kinetics of martensitic transitions in shape-memory alloys*, Scripta Materialia **50**, 181 – 186 (2004).
- [55] K. Bhattacharya, *Phase boundary propagation in a heterogeneous body*, Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **455**, 757–766 (1999).
- [56] J. Niemczura and K. Ravi-Chandar, *Dynamics of propagating phase boundaries in NiTi*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **54**, 2136 – 2161 (2006).

- [57] K. Hori, T. Namazu and S. Inoue, *Effect of Cu content on the shape memory behavior of Ti-Ni-Cu alloy thin films prepared by triple-source dc magnetron sputtering*, Thin Solid Films **518**, S26 – S28 (2010).
- [58] S. Miyazaki and A. Ishida, *Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films*, Materials Science and Engineering: A **273–275**, 106 – 133 (1999).
- [59] J. SONG, L. ming WANG, X. ning ZHANG, X. gang SUN, H. JIANG, Z. guo FAN, C. ying XIE and M. WU, *Effects of second phases on mechanical properties and martensitic transformations of escaped TiNi and Ti-Mo based shape memory alloys*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China **22**, 1839 – 1848 (2012).
- [60] J. Zhang, G. Fan, Y. Zhou, X. Ding, X. Ren, J. Sun, K. Nakamura and K. Otsuka, *The nonexistence of an order–disorder transition in near-stoichiometric TiNi alloy*, Materials Science and Engineering: A **438–440**, 608 – 611 (2006).
- [61] J. Zhang, G. Fan, Y. Zhou, X. Ding, K. Otsuka, K. Nakamura, J. Sun and X. Ren, *Does order–disorder transition exist in near-stoichiometric Ti–Ni shape memory alloys?*, Acta Materialia **55**, 2897 – 2905 (2007).
- [62] T. B. Massalski and H. Okamoto, *Binary alloy phase diagrams*, vol. 3, Materials Park, Ohio: ASM International, 2 edn. (1990).
- [63] T. Honma, M. Matsumoto, Y. Shugo and M. Nishida, *Research report of the laboratory of nuclear science (Tohoku University)* **12**, 183 (1979).
- [64] A. Ortega, J. Tyber, C. Frick, K. Gall and H. Maier, *Cast NiTi shape-memory alloys*, Advanced Engineering Materials **7**, 492–507 (2005).
- [65] S. Kustov, D. Salas, E. Cesari, R. Santamarta and J. V. Humbeeck, *Isothermal and athermal martensitic transformations in Ni-Ti shape memory alloys*, Acta Materialia **60**, 2578 – 2592 (2012).
- [66] X. Zhang and H. Sehitoglu, *Crystallography of the $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ phase transformations in NiTi*, Materials Science and Engineering: A **374**, 292 – 302 (2004).
- [67] M. Nishida and C. Wayman, *Electron microscopy studies of precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys*, Materials Science and Engineering **93**, 191 – 203 (1987).

- [68] J. Mentz, J. Frenzel, M. F.-X. Wagner, K. Neuking, G. Eggeler, H. P. Buchkremer and D. Stöver, *Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures*, Materials Science and Engineering: A **491**, 270 – 278 (2008).
- [69] J. Frenzel, E. George, A. Dlouhy, C. Somsen, M.-X. Wagner and G. Eggeler, *Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys*, Acta Materialia **58**, 3444 – 3458 (2010).
- [70] M. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma, *Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys*, Metallurgical Transactions A **17**, 1505–1515 (1986).
- [71] Q. Chen, K. M. Knowles, C. J. Humphreys and X. F. Wu, *Atom positions in the R-phase unit cell in TiNi shape memory alloy*, Journal of Materials Science **31**, 4227–4231 (1996).
- [72] A. P. Menushenkov, O. V. Grishina, A. A. Yaroslavtsev, R. V. Chernikov, J. Bednarčík, A. V. Shelyakov, N. N. Sitnikov, Y. V. Zubavichus and A. A. Veligzhanin, *Local crystal structure of TiNiCu shape memory alloys*, Journal of Physics: Conference Series **430**, 012067 (2013).
- [73] H. Du and Y. Fu, *Deposition and characterization of $Ti_{1-x}(Ni,Cu)_x$ shape memory alloy thin films*, Surface and Coatings Technology **176**, 182 – 187 (2004).
- [74] Tadaki, T., Nakata, Y. and Shimizu, K., *Occupancy sites of constituent atoms and their effects on the martensitic transformations in some Cu-based and Ti-Ni-based ternary alloys*, J. Phys. IV France **05**, C8–81–C8–90 (1995).
- [75] G. R. Purdy and J. G. Parr, Trans. AIME **221**, 636 (1961).
- [76] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka, *Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method*, Acta Metallurgica **33**, 2049 – 2056 (1985).
- [77] X. Huang, G. J. Ackland and K. M. Rabe, *Crystal structures and shape-memory behaviour of NiTi*, Nat Mater **2**, 307–311 (2003).
- [78] X. Ren and K. Otsuka, *The role of softening in elastic constant c_{44} in martensitic transformation*, Scripta Materialia **38**, 1669 – 1675 (1998).

- [79] A. Ishida, M. Sato, K. Ogawa and K. Yamada, *Shape memory behavior of Ti-Ni-Cu thin films*, Materials Science and Engineering: A **438-440**, 683 – 686 (2006).
- [80] T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu, *Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys*, Materials Transactions, JIM **31**, 959–967 (1990).
- [81] M. Karolus, T. Goryczka and H. Morawiec, *Structure of NiTiCu melt spun ribbons fitted by rietveld refinement*, Applied Crystallography: Proceedings of the XVIII Conference **18**, 120 (2001).
- [82] P. Potapov, A. Shelyakov and D. Schryvers, *On the crystal structure of TiNi-Cu martensite*, Scripta Materialia **44**, 1 – 7 (2001).
- [83] T. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography*, vol. A: Space-Group Symmetry, Springer (2005).
- [84] F. E. Wang, W. J. Buehler and S. J. Pickart, *Crystal structure and a unique “martensitic” transition of TiNi*, Journal of Applied Physics **36**, 3232–3239 (1965).
- [85] K. Chandra and G. R. Purdy, *Observations of thin crystals of TiNi in premartensitic states*, Journal of Applied Physics **39**, 2176–2181 (1968).
- [86] G. D. Sandrock, A. J. Perkins and R. F. Hehemann, *The premartensitic instability in near-equiatomic TiNi*, Metallurgical Transactions **2**, 2769–2781 (1971).
- [87] A. Paula, J. Canejo, R. Martins and F. B. Fernandes, *Effect of thermal cycling on the transformation temperature ranges of a Ni–Ti shape memory alloy*, Materials Science and Engineering: A **378**, 92 – 96 (2004).
- [88] E. Goo and R. Sinclair, *The B2 to R transformation in $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ and $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ alloys*, Acta Metallurgica **33**, 1717 – 1723 (1985).
- [89] J. Khalil-Allafi, W. W. Schmahl and D. Toebbens, *Space group and crystal structure of the R-phase in binary NiTi shape memory alloys*, Acta Materialia **54**, 3171 – 3175 (2006).
- [90] T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi and 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**, 11–17 (1997).

-
- [91] T. Hara, T. Ohba, K. Otsuka and M. Nishida, *Phase transformation and crystal structures of Ti_2Ni_3 precipitates in Ti-Ni alloys*, Materials Transactions, JIM **38**, 277–284 (1997).
- [92] C. P. Frick, A. M. Ortega, J. Tyber, A. Maksoud, H. J. Maier, Y. Liu and K. Gall, *Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys*, Materials Science and Engineering: A **405**, 34 – 49 (2005).
- [93] G. Fan, W. Chen, S. Yang, J. Zhu, X. Ren and K. Otsuka, *Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys*, Acta Materialia **52**, 4351 – 4362 (2004).
- [94] J. Michutta, C. Somsen, A. Yawny, A. Dlouhy and G. Eggeler, *Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni_4Ti_3 precipitates*, Acta Materialia **54**, 3525 – 3542 (2006).
- [95] A. Kröger, S. Dzaszyk, J. Frenzel, C. Somsen, A. Dlouhy and 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**, 452 – 456 (2008).
- [96] W. Tang, B. Sundman, R. Sandström and C. Qiu, *New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti-Ni system*, Acta Materialia **47**, 3457 – 3468 (1999).
- [97] H. C. Lin and S. K. Wu, *Determination of heat of transformation in a cold-rolled martensitic NiTi alloy*, Metallurgical Transactions A **24**, 293–299 (1993).
- [98] D. Abujudom, P. Thoma and S. Fariabi, *The effect of cold work and heat treatment on the phase transformations of near equiatomic NiTi shape memory alloy*, in *Martensitic Transformations*, vol. 56 of *Materials Science Forum*, 565–570, Trans Tech Publications (1991).
- [99] S. Miyazaki and K. Otsuka, *Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys*, Metallurgical Transactions A **17**, 53–63 (1986).
- [100] J. Kim, Y. Liu and S. Miyazaki, *Ageing-induced two-stage r-phase transformation in Ti-50.9at.%Ni*, Acta Materialia **52**, 487 – 499 (2004).

- [101] L.-M. Wu, S.-H. Chang and S.-K. Wu, *Precipitate-induced R-phase in martensitic transformation of as-spun and annealed $Ti_{51}Ni_{49}$ ribbons*, Journal of Alloys and Compounds **505**, 76 – 80 (2010).
- [102] A. Ishida, K. Ogawa, M. Sato and S. Miyazaki, *Microstructure of Ti-48.2 at. Pct Ni shape memory thin films*, Metallurgical and Materials Transactions A **28**, 1985–1991 (1997).
- [103] C. M. Craciunescu, J. Li and M. Wuttig, *Constrained martensitic transformations in TiNiCu films*, Thin Solid Films **434**, 271 – 275 (2003).
- [104] H. Tobushi, T. Hachisuka, S. Yamada and P.-H. Lin, *Rotating-bending fatigue of a TiNi shape-memory alloy wire*, Mechanics of Materials **26**, 35 – 42 (1997).
- [105] S. Miyazaki, K. Mizukoshi, T. Ueki, T. Sakuma and Y. Liu, *Fatigue life of Ti-50 at.% Ni and Ti-40Ni-10Cu (at.%) shape memory alloy wires*, Materials Science and Engineering: A **273–275**, 658 – 663 (1999).
- [106] J. M. Young and K. J. V. Vliet, *Predicting in vivo failure of pseudoelastic NiTi devices under low cycle, high amplitude fatigue*, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials **72B**, 17–26 (2005).
- [107] O. W. Bertacchini, D. C. Lagoudas and E. Patoor, *Fatigue life characterization of shape memory alloys undergoing thermomechanical cyclic loading*, Proc. SPIE **5053**, 612–624 (2003).
- [108] K. Gall, J. Tyber, G. Wilkesanders, S. W. Robertson, R. O. Ritchie and 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**, 389 – 403 (2008).
- [109] H. Tobushi, T. Hachisuka, T. Hashimoto and S. Yamada, *Cyclic deformation and fatigue of a TiNi shape-memory alloy wire subjected to rotating bending*, Journal of Engineering Materials and Technology **120**, 64–70 (1998).
- [110] M. Bignon and M. Morin, *Thermomechanical study of the stress assisted two way memory effect fatigue in TiNi and CuZnAl wires*, Scripta Materialia **35**, 1373 – 1378 (1996).

- [111] J. M. Ball and R. D. James, *Proposed experimental tests of a theory of fine microstructure and the two-well problem*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **338**, 389–450 (1992).
- [112] R. D. James and Z. Zhang, *Magnetism and Structure in Functional Materials*, vol. 79, Springer, springer series in materials science edn. (2005).
- [113] S. Wang, K. Tsuchiya, L. Wang and M. Umemoto, *Martensitic stabilization and defects induced by deformation in TiNi shape memory alloys*, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials **18**, 66–69 (2011).
- [114] Y. Liu and G. Tan, *Effect of deformation by stress-induced martensitic transformation on the transformation behaviour of NiTi*, Intermetallics **8**, 67 – 75 (2000).
- [115] Y. Liu and P. G. McCormick, *Two-way shape memory effect in NiTi*, Materials Science Forum **56**, 585–590 (1991).
- [116] D. Favier and Y. Liu, *Restoration by rapid overheating of thermally stabilised martensite of NiTi shape memory alloys*, Journal of Alloys and Compounds **297**, 114 – 121 (2000).
- [117] T. Simon, A. Kröger, C. Somsen, A. Dlouhy and G. Eggeler, *On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys*, Acta Materialia **58**, 1850 – 1860 (2010).
- [118] N. Jones and D. Dye, *Martensite evolution in a NiTi shape memory alloy when thermal cycling under an applied load*, Intermetallics **19**, 1348 – 1358 (2011).
- [119] Y. Matsukawa and S. Ohnuki, *Electron irradiation effect on phase transformation in Ti-Ni shape memory alloy*, Journal of Nuclear Materials **239**, 261 – 266 (1996).
- [120] X. Zu, L. Lin, Z. Wang, S. Zhu, L. You, L. Wang and Y. Huo, *Influence of electron irradiation on the martensitic transformation of a binary TiNi shape memory alloy*, Journal of Alloys and Compounds **351**, 87 – 90 (2003).
- [121] X. T. Zu, L. M. Wang, Y. Huo, L. B. Lin, Z. G. Wang, T. C. Lu, L. J. Liu and X. D. Feng, *Effect of electron irradiation on the transformation characteristics of narrow hysteresis TiNiCu shape memory alloys*, Applied Physics Letters **80**, 31–33 (2002).

- [122] H. Mori and H. Fujita, *Temperature dependence of electron-irradiation induced amorphization of NiTi alloys*, Japanese Journal of Applied Physics **21**, L494 (1982).
- [123] H. Mori, H. Fujita and M. Fujita, *Electron irradiation induced amorphization at dislocations in NiTi*, Japanese Journal of Applied Physics **22**, L94 (1983).
- [124] A. Okada, K. Hamada, T. Matsumoto, I. Ishida and Y. Abe, *Electron irradiation effects on Ti-Ni shape memory alloys*, Journal of Nuclear Materials **271**, 189–193 (1999).
- [125] X. Zu, F. Wan, S. Zhu and L. Wang, *Irradiation-induced martensitic transformation of TiNi shape memory alloys*, Physica B: Condensed Matter **351**, 59 – 62 (2004).
- [126] A. Ishida and M. Sato, *Thickness effect on shape memory behavior of Ti-50.0at.%Ni thin film*, Acta Materialia **51**, 5571 – 5578 (2003).
- [127] T. Waitz and H. Karthaler, *Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix*, Acta Materialia **52**, 5461 – 5469 (2004).
- [128] T. Waitz, T. Antretter, F. D. Fischer and H. P. Karthaler, *Size effects on martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi shape memory alloys*, Materials Science and Technology **24**, 934–940 (2008).
- [129] R. Santamarta and D. Schryvers, *Effect of amorphous–crystalline interfaces on the martensitic transformation in $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$* , Scripta Materialia **50**, 1423 – 1427 (2004).
- [130] C. A. Volkert and A. M. Minor, *Focused ion beam microscopy and micromachining*, MRS Bulletin **32**, 390–399 (2007).
- [131] L. Giannuzzi and F. Stevie, *A review of focused ion beam milling techniques for tem specimen preparation*, Micron **30**, 197 – 204 (1999).
- [132] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino and J. Michael, *Tem sample preparation and fib-induced damage*, MRS Bulletin **32**, 400–407 (2007).
- [133] J. Li, T. Malis and S. Dionne, *Recent advances in FIB–TEM specimen preparation techniques*, Materials Characterization **57**, 64 – 70 (2006).
- [134] D. S. Rao, K. Muraleedharan and C. Humphreys, *TEM specimen preparation techniques*, Microscopy: science, technology, applications and education 1232–1244 (2010).

- [135] M. Duchamp, Q. Xu and R. E. Dunin-Borkowski, *Convenient preparation of high-quality specimens for annealing experiments in the transmission electron microscope*, *Microscopy and Microanalysis* **20**, 1638–1645 (2014).
- [136] F. J. Gil, J. M. Manero and J. A. Planell, *Effect of grain size on the martensitic transformation in NiTi alloy*, *Journal of Materials Science* **30**, 2526–2530 (1995).
- [137] H. Lin, S. Wu, T. Chou and H. Kao, *The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy*, *Acta Metallurgica et Materialia* **39**, 2069 – 2080 (1991).
- [138] J. E. Schaffer, *Structure-property relationships in conventional and nanocrystalline NiTi intermetallic alloy wire*, *Journal of Materials Engineering and Performance* **18**, 582–587 (2009).
- [139] T. hyun Nam, J. hwa Lee, D. won Jung, C. am Yu, Y. Liu and Y. wook Kim, *Transformation behaviour of Ti–Ni and Ti–Ni–Cu alloy ribbons with nano Ti_2Ni particles*, *Materials Science and Engineering: A* **449-451**, 1041 – 1044 (2007).
- [140] V. Pelosin and A. Riviere, *Effect of thermal cycling on the R-phase and martensitic transformations in a Ti-rich NiTi alloy* **29**, 1175–1180 (1998).
- [141] M. S. I. Team, *Ternary Alloy Systems. Crystallographic and Thermodynamic Data, Phase Diagrams*, vol. IV/11A4, Springer (2006).
- [142] Y. Soejima, S. Motomura, M. Mitsuhara, T. Inamura and M. Nishida, *In situ scanning electron microscopy study of the thermoelastic martensitic transformation in Ti–Ni shape memory alloy*, *Acta Materialia* **103**, 352 – 360 (2016).
- [143] K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu, *Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite*, *physica status solidi (a)* **5**, 457–470 (1971).
- [144] Z. Xie, G. Cheng and Y. Liu, *Microstructure and texture development in $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ melt-spun ribbon*, *Acta Materialia* **55**, 361 – 369 (2007).
- [145] M. G. Faulkner, J. J. Amalraj and A. Bhattacharyya, *Experimental determination of thermal and electrical properties of Ni-Ti shape memory wires*, *Smart Materials and Structures* **9**, 632 (2000).

- [146] A. Jain and K. E. Goodson, *Measurement of the thermal conductivity and heat capacity of freestanding shape memory thin films using the 3ω method*, Journal of Heat Transfer **130**, 102402–102402–7 (2008).
- [147] D. R. Lide (ed.), *CRC handbook of chemistry and physics*, Taylor and Francis, Boca Raton, FL (2006).
- [148] R. Egerton, P. Li and M. Malac, *Radiation damage in the TEM and SEM*, Micron **35**, 399 – 409 (2004).
- [149] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama and K. Furuya, *Mean free path of inelastic electron scattering in elemental solids and oxides using transmission electron microscopy: Atomic number dependent oscillatory behavior*, Phys. Rev. B **77**, 104102 (2008).
- [150] A. Konobeyev, U. Fischer, Y. Korovin and S. Simakov, *Evaluation of effective threshold displacement energies and other data required for the calculation of advanced atomic displacement cross-sections*, Nuclear Energy and Technology **3**, 169 – 175 (2017).
- [151] A. Jablonski, F. Salvat, C. J. Powell and A. Y. Lee, *NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database Version 4.0, NIST Standard Reference Database Number 64*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2016), <https://srdata.nist.gov/srd64/>, (besucht am 11.01.2018).
- [152] D. Vojtech, L. Joska and J. Leitner, *Influence of a controlled oxidation at moderate temperatures on the surface chemistry of nitinol wire*, Applied Surface Science **254**, 5664 – 5669 (2008).
- [153] O. Mercier and K. N. Melton, *The substitution of Cu for Ni in NiTi shape memory alloys*, Metallurgical Transactions A **10**, 387–389 (1979).
- [154] M. Ren, L. Wang, D. Xu and B. Cai, *Sputter-deposited Ti–Ni–Cu shaped memory alloy thin films*, Materials & Design **21**, 583 – 586 (2000).
- [155] A. Ziolkowski, *Pseudoelasticity of Shape Memory Alloys: Theory and Experimental Studies*, Butterworth Heinemann (2015).

-
- [156] S. Kustov, J. Pons, E. Cesari and J. V. Humbeeck, *Pinning-induced stabilization of martensite: Part i. stabilization due to static pinning of interfaces*, Acta Materialia **52**, 3075 – 3081 (2004).
- [157] N. Tamura, A. A. MacDowell, R. Spolenak, B. C. Valek, J. C. Bravman, W. L. Brown, R. S. Celestre, H. A. Padmore, B. W. Batterman and J. R. Patel, *Scanning X-ray microdiffraction with submicrometer white beam for strain/stress and orientation mapping in thin films*, Journal of Synchrotron Radiation **10**, 137–143 (2003).
- [158] M. Phillips, R. Spolenak, N. Tamura, W. Brown, A. MacDowell, R. Celestre, H. Padmore, B. Batterman, E. Arzt and J. Patel, *X-ray microdiffraction: local stress distributions in polycrystalline and epitaxial thin films*, Microelectronic Engineering **75**, 117 – 126 (2004).
- [159] T. Saburi, Y. Watanabe and S. Nenno, *Morphological characteristics of the orthorhombic martensite in a shape memory Ti-Ni-Cu alloy*, ISIJ International **29**, 405–411 (1989).
- [160] G. M. Michal and R. Sinclair, *The structure of TiNi martensite*, Acta Crystallographica Section B **37**, 1803–1807 (1981).
- [161] H. T. Takeshita, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara and M. Haruta, *Hydrogenation characteristics of ternary alloys containing Ti_4Ni_2X ($X=O, N, C$)*, Journal of Alloys and Compounds **311**, 188 – 193 (2000).
- [162] P. Filip and K. Mazanec, *On precipitation kinetics in TiNi shape memory alloys*, Scripta Materialia **45**, 701 – 707 (2001).
- [163] A. Taylor and R. W. Floyd, *Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals*, Acta Crystallographica **3**, 285–289 (1950).
- [164] M. S. I. Team, *Landolt-Börnstein. Ternary alloy systems - phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: light metal systems, part 4: selected systems from Al-Si-Ti to Ni-Si-Ti*, Springer (2006).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die auf die eine oder andere Art zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben.

An erster Stelle ist natürlich Prof. Cynthia Volkert zu erwähnen, die es mir überhaupt erst ermöglicht hat, spannende wissenschaftliche Fragestellungen mit modernster Technik untersuchen zu können. Weiterhin danke ich ihr für die Betreuung und die hilfreichen Diskussionen während der gesamten Promotion. Ebenso stand mir Prof. Michael Seibt als Zweitbetreuer mit Ratschlägen zur Seite, dem ich außerdem für die Übernahme des Korreferats zu danken habe.

Die gesamte Nano-Gruppe sollte für die gute Arbeitsatmosphäre, die hilfreichen Gespräche und die leckeren Kuchen gewürdigt werden. Besonders möchte ich meine Bürokollegen Emanuel Franke und Tobias Schulz erwähnen, mit denen auch nach missglückten Experimenten noch gelacht werden konnte. Außerdem hat mir Emanuel seinen Messaufbau für einige meiner Experimente ausgeborgt.

Ein Dankeschön gilt ebenso allen Mitgliedern des Instituts, die mich bei technischen Schwierigkeiten unterstützt haben. Besonders sind dabei Dr. Vladimir Roddatis und Matthias Hahn zu nennen, die mir bei Problemen mit den TEM immer helfen konnten, und Volker Radisch, der technischen Beistand am FIB geleistet hat. Auch sollten die Mitglieder der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt nicht unerwähnt bleiben, die mir einige Male zur Seite standen.

Zuletzt möchte ich allen Mitgliedern des IMP für die schöne Zeit am Institut danken.

Lebenslauf

Zu meiner Person

| | |
|---------------------|------------------------------|
| Name | Timo Wuttke |
| Geboren | am 23.10.1986 in Bad Pyrmont |
| Staatsangehörigkeit | deutsch |
| Familienstand | ledig, keine Kinder |

Studium

| | |
|-------------------|--|
| 01/2013 – 04/2018 | Promotion am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Cynthia Volkert an der Georg-August-Universität Göttingen zum Thema „ <i>TEM in-situ Untersuchungen an Ti-Ni basierten Formgedächtnislegierungen</i> “ |
| 05/2011 – 11/2012 | Masterarbeit am Institut für Materialphysik zum Thema „ <i>TEM in-situ Lithiierung von Silicium</i> “ |
| 10/2007 – 11/2012 | Masterstudium Physik an der Georg-August-Universität Göttingen |
| 04/2010 – 08/2010 | Bachelorarbeit am Institut für Materialphysik zum Thema „ <i>Mechanische Eigenschaften von Kupfer-BisDMA-Multischichten</i> “ |
| 10/2007 – 08/2010 | Bachelorstudium Physik an der Georg-August-Universität Göttingen |

Schulbildung

| | |
|-------------|----------------------------------|
| 08/2006 | Abitur |
| 1999 – 2006 | Albert-Einstein-Gymnasium Hameln |
| 1997 – 1999 | Orientierungsstufe Nord Hameln |
| 1993 – 1997 | Pestalozzi-Grundschule Hameln |