

Elastische Eigenschaften von NiTi- Formgedächtnis-Legierungen

DISSERTATION

zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Fakultät für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Michael Kaack

aus
Bochum

Bochum 2002

1. Gutachter: Prof. J. Pelzl

2. Gutachter: Prof. K. Westerholt

Tag der Disputation: 12.2.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
	Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnis-Legierungen	1
	Motivation und Ziel dieser Arbeit	2
	Gliederung	3
2	Das Nickel-Titan-System	5
2.1	Mechanische Eigenschaften von NiTi Formgedächtnis-Legierungen	5
	Formgedächtnis-Effekt	7
	Zweiwege-Effekt	9
	Pseudoelastizität	9
	Normales elastisches Verhalten	10
2.2	Kristallstrukturen im NiTi-System	10
	Das NiTi-Phasendiagramm	10
	Die Austenit-Phase	11
	Ausscheidungen	12
	Die Martensit-Phase	13
	Die R-Phase	14
	Der martensitische Phasenübergang	14
2.3	Thermodynamische Aspekte der martensitischen Umwandlung	15
	Eindimensionales Modell	16
	Reale Systeme	20
	Kalorimetrische Messungen	23
2.4	Physikalischer Ursprung des martensitischen Phasenübergangs	25
	Die elastischen Konstanten von NiTi	25
	Phononische Eigenschaften von NiTi	28
	Die Rolle der Entropie bei der martensitischen Umwandlung	30
	Mehrstufige Phasenübergänge	32
3	Grundlagen der Elastizitätstheorie	35
3.1	Verzerrungstensor, Spannungstensor und elastische Konstanten	35
	Der Verzerrungstensor	35
	Der Spannungstensor	36
	Spannungs-Dehnungs-Beziehungen	37
	Die Entwicklung der freien Energie	37
	Der isotrope Festkörper	40
3.2	Schallgeschwindigkeiten	41
	Der isotrope Festkörper	43
3.3	Oberflächenwellen	44
3.4	Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten	46
3.5	Elastische Eigenschaften unter mechanischen Spannungen	48
	Elastische Konstanten dritter Ordnung	48
	Der isotrope Fall	49
	Schallgeschwindigkeiten	51
3.6	Einfluss von Versetzungen	52
4	Experimentelle Aufbauten	58
4.1	Das Ultraschallexperiment	58
	Das Messverfahren	58

Piezoelektrische Transducer	60
Der Tieftemperatur-Aufbau	61
Der Hochtemperatur-Aufbau	62
Die Druckeinrichtung	64
Oberflächenwellen	65
4.2 Auswertung der elastischen Messungen	66
Berechnung der elastischen Konstanten und Fehlerbetrachtung	66
Bestimmung der Dämpfung	68
5 Probencharakterisierung	70
5.1 Polykristalline Proben	70
Binäre Legierungen	70
Ternäre Legierungen	72
5.2 Einkristalline Proben	72
6 Temperaturabhängige Messungen	74
6.1 Temperaturabhängigkeit einkristalliner elastischer Konstanten	74
Messungen an Ni _{50,2} Ti _{49,8}	74
Messungen an Ni _{50,8} Ti _{49,2}	76
Messungen an Ni _{50,7} Ti _{49,3}	77
Diskussion	79
6.2 Richtungsabhängigkeit polykristalliner elastischer Konstanten	82
Probe Leg 50,7	82
Diskussion	84
6.3 Temperaturabhängigkeit polykristalliner elastischer Konstanten	85
Die elastischen Konstanten nach 20 thermischen Zyklen	85
Der R-Phasenübergang durch thermisches Zyklieren	88
Die elastischen Konstanten im lösungsgeglühten Zustand	90
Diskussion	95
6.4 Vergleich der einkristallinen und polykristallinen elastischen Konstanten	97
6.5 Thermodynamische Untersuchungen	99
6.6 Ternäre Legierungen	100
Messungen an NiTiFe	100
Messungen an NiTiNb	100
Messungen an NiTiHf	102
Zusammenfassung von Kapitel 6	104
7 Einfluss von Versetzungen	106
7.1 Zeitabhängige Effekte	106
7.2 Frequenzabhängige Messungen	108
7.3 Bestimmung thermodynamischer Parameter	112
7.4 Druckabhängige Messungen	112
Zusammenfassung von Kapitel 7	118
8 Einfluss von mechanischer und thermischer Beanspruchung	
8.1 Druckabhängige Messungen	119
Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung	119
Messungen bei großen Drücken	122
Diskussion	126
8.2 Thermomechanisch behandelte Proben	127
Kaltgewalzte Proben	127

Wärmebehandelte Proben	132
Zyklierte Proben	135
8.3 Bestimmung der elastischen Konstanten aus dem Zugversuch	135
8.4 Messungen mit Oberflächenwellen	135
Temperaturabhängigkeiten	137
Biegung	138
Zusammenfassung von Kapitel 8	138
Zusammenfassung	140
Literaturverzeichnis	142
Anhang	148

1 Einleitung

Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnis-Legierungen

Formgedächtnis-Legierungen (FGL) haben die Eigenschaft, nach einer Verformung durch Erhöhung der Temperatur ihre ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Unter den Formgedächtnis-Legierungen zeichnen sich Nickel-Titan-Legierungen im Konzentrationsbereich um 50 at% Ni durch besonders große Effekte in Verbindung mit großer Festigkeit aus, was sie technologisch besonders interessant macht.

Formgedächtnis-Legierungen erhalten ihre speziellen Eigenschaften durch einen thermoelastischen martensitischen Phasenübergang. Im Falle von NiTi ist dies ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung von einer kubischen Hochtemperaturphase (Austenit) mit B2-Struktur zu einer monoklinen Tieftemperaturphase (Martensit) mit B19'-Struktur.

Mit sinkender Temperatur vollzieht sich der martensitische Phasenübergang durch eine kollektive Scherbewegung einer großen Gruppe von Atomen innerhalb der Austenit-Matrix. Bei diesem Prozess entstehen zunächst große Spannungen im Material, die grundsätzlich über zwei Wege abgebaut werden können: Bildung von Versetzungen und Bildung von Martensit-Zwillingen. Bei NiTi-Formgedächtnis-Legierungen spielt die Bildung von Versetzungen in erster Näherung keine Rolle. Die entstehenden Spannungen werden fast vollständig durch Bildung von Martensit-Zwillingen minimiert, so dass bei der Rück-Umwandlung, die durch Auflösung der Martensit-Kristalle geschieht, keine Defekte in der Austenit-Phase zurückbleiben. Der selbe Austenit-Kristall wie vor der Umwandlung entsteht wieder, die Phasenumwandlung ist also thermoelastisch. Durch die Zwillingsbildung ändert sich die makroskopische Form der Probe nicht.

Durch eine thermo-mechanische Vorbehandlung oder Zulegieren anderer Elemente kann ein 3-stufiger Übergang über eine rhomboedrische Struktur erreicht werden. Dieser R-Phasenübergang ist ebenfalls ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung mit Formgedächtniseigenschaften. Er ist wegen seiner sehr geringen Temperaturhysterese von nur 2-3 K, gegenüber der der martensitischen Umwandlung von ca. 30 K, für Schaltanwendungen z.B. zur Temperaturregelung technologisch interessant.

Der thermoelastische martensitische Phasenübergang kann je nach Probe und Temperaturbereich zu 3 verschiedenen Effekten im makroskopischen Verhalten führen. Diese drei Effekte sind der Formgedächtnis-Effekt, der Zwei-Wege-Effekt und das pseudoelastische Verhalten.

- Wird an eine vollständig martensitisch umgewandelte Probe von außen eine mechanische Spannung unter Zug oder Druck angelegt, so kann der Martensit entzwillingt werden, d.h. durch Umklappen können Martensitkristalle, die günstig zur Spannungsrichtung liegen, wachsen auf Kosten solcher, die ungünstig liegen. Durch diesen Umklapp-Prozess kann die Probe ganz entzwillingt werden und man erhält eine makroskopische Dehnung der Probe von

5-8%, je nach Vorbehandlung. Steigt die Temperatur, so beginnt sich bei der Rückumwandlungstemperatur der entzwilligte Martensit zurückzubilden. Die pseudoelastische Dehnung wird dabei zurückgebildet und makroskopisch kehrt die Probe in ihre alte Form zurück. Das Material zeigt so einen Formgedächtnis-Effekt. Anwendungen liegen vor allem in der Konstruktion von Verbindungselementen z.B. für Rohrverbindungen sowie in der Medizintechnik für Klammern und Prothesen, wo genaue Passformen erforderlich sind.

- Durch Training oder gezieltes Einbringen von Defekten kann das Wachstum von bestimmten Martensit-Kristallen begünstigt werden. Dies führt dazu, dass auch beim Abkühlen eine Formänderung stattfindet, die sich beim Aufwärmen wieder zurückbildet. Den temperaturabhängigen Wechsel der äußeren Form ohne mechanische Spannungen nennt man Zwei-Wege Effekt. Man benutzt ihn für Greifer und Stellglieder ohne mechanischen Verschleiß.

- Findet die mechanische Belastung in der vollständig austenitischen Probe statt, dann kann spannungsinduziert Martensit entstehen. Bei Nachlassen der Spannung bleibt der Martensit wegen der höheren Temperatur nicht stabil. Die Probe kehrt zurück in den alten Zustand und damit in die alte Form, sie zeigt ein pseudoelastisches Verhalten. Die pseudoelastische Dehnung ist mit 5-8% wesentlich größer als bei konventionellen Strukturwerkstoffen (~1%) und wird z.B. für Brillengestelle mit hoher Biegsamkeit benutzt.

Bei NiTi-Legierungen hängt die Umwandlungstemperatur sehr empfindlich von der Ni-Konzentration ab. Sie verschiebt sich um mehr als 100°C pro at% Ni. Durch Einstellen der Legierungskonzentration lässt sich also festlegen, ob sich eine Probe bei Raumtemperatur pseudoelastisch verhält oder einen Formgedächtnis-Effekt zeigt.

Motivation und Ziel dieser Arbeit

In den 70er Jahren herrschte große Euphorie und man versuchte viele mechanische Probleme mit Formgedächtnis-Antrieben zu lösen. Es zeigte sich aber, dass die guten funktionellen Eigenschaften dieser Materialien mit zunehmenden Arbeitszyklen schlechter werden. Je nach Größe der benutzten Effekte kann das schon nach sehr wenigen (≈ 10) Zyklen der Fall sein. Da es für den Formgedächtnis- wie auch den pseudoelastischen Effekt charakteristisch ist, dass die Martensitentstehung und -umwandlung weitestgehend ohne Versetzungsbildung stattfindet, haben eingebrachte Defekte einen großen Einfluss auf den Umwandlungsmechanismus und damit auf die makroskopischen Eigenschaften (siehe Zwei-Wege-Effekt). Diese Defekte können zusätzliche Legierungselemente sein (Fe, Nb sowie Karbide und Oxide) oder Versetzungen durch plastisches Verformen oberhalb des (pseudo-) elastischen Limits (z.B. Kaltwalzen), aber auch Versetzungen durch thermisches und mechanisches Zyklieren.

Zu beachten ist außerdem, dass NiTi-Formgedächtnis-Legierungen thermodynamisch nicht stabil sind. Bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C bilden sich in der B2-Phase durch Diffusionsprozesse Ausscheidungen in Form kleiner Körner mit der Zusammensetzung

Ni_4Ti_3 , die eine kleinere Gitterkonstante haben als die umgebende Matrix. In der Anfangsphase ihrer Entstehung sind diese Ausscheidungen kohärent zur Matrix, verlieren aber diese Kohärenz mit zunehmendem Wachstum. Bei Temperaturen oberhalb von 600°C lösen sie sich wieder auf, gleichzeitig können Versetzungen ausheilen. Damit trägt eine Wärmebehandlung ganz entscheidend zum Vorhandensein von Verspannungen und Defekten bei und hat so einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Legierung.

Die Empfindlichkeit auf Defekte und die starke Konzentrationsabhängigkeit machen NiTi-Formgedächtnis-Legierungen zu einem sehr komplexen Forschungsgebiet. Für die Anwendung ist die Kenntnis dieser Abhängigkeiten entscheidend, da sie einen sehr großen Einfluss auf das mechanischen und thermischen Verhalten der FGL haben.

Zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften, die das mechanische Verhalten vorwiegend bestimmen, wird in der vorliegenden Arbeit das Ultraschall-Verfahren eingesetzt. Man kann damit einerseits die elastischen Konstanten kräftefrei bestimmen, andererseits aber durch Messung unter Druck auch die elastischen Eigenschaften bei spannungsinduzierter Umwandlung untersuchen. Es ist daher eine gute Ergänzung zur Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von Werkstoffen aus dem Zugversuch.

Eine Versetzungslinie, die an den Enden durch Punktdefekte oder weitere Versetzungslinien fixiert (gepinnt) ist, verhält sich im Ultraschallfeld wie eine schwingende Saite. Sie hat durch Schwingungskomponenten in Phase und außer Phase mit dem anregenden Feld einen Einfluss auf die Dämpfung und Schallgeschwindigkeit der Ultraschall-Welle. Durch sorgfältige Messung dieser Größen kann man so außerdem Informationen über die Dichte und mittlere Länge von Versetzungslinien erhalten.

Da die Schallgeschwindigkeiten in einem Material durch den Einfluss der elastischen Konstanten dritter Ordnung von eingebrachten Gitterverzerrungen abhängen, erlaubt die Anwendung des Ultraschall-Verfahrens unter Kenntnis der elastischen Konstanten dritter Ordnung Rückschlüsse auf innere Verspannungen einer Probe. Eine weitere Untersuchung des Einflusses von Defekten auf die Eigenschaften des Materials ist so möglich.

Gliederung

In Kapitel 2 wird zunächst die Eigenschaften des NiTi-Systems, die beobachtbaren Effekte sowie der zugrunde liegenden thermoelastische martensitische Phasenübergang näher erläutert. Kapitel 3 befasst sich dann mit den Grundlagen der Elastizitätstheorie und dem Einfluss von Defekten und Verzerrungen auf die Schallgeschwindigkeiten.

In Kapitel 4 werden die Details des Messverfahrens erläutert, während sich Kapitel 5 mit den untersuchten Proben und deren Charakterisierung befasst.

In Kapitel 6 werden dann die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen vorgestellt. Dabei wurden neben den einkristallinen Proben auch polykristalline Materialien untersucht. Die Ergebnisse von lösungsgeglühten Proben werden mit denen nach mehreren thermischen

Zyklen verglichen und die Konzentrationsabhängigkeit wird untersucht. Ergänzend werden die Ergebnisse von DSC-Messungen dargestellt.

In Kapitel 7 wird die quantitative Bestimmung von Versetzungsliniendichte und -länge aus der frequenzabhängigen Messung von Dämpfung und Schallgeschwindigkeit behandelt. Auch zeitabhängige Effekte der Rekombination von Versetzungslinien werden hier untersucht.

Kapitel 8 befasst sich schließlich mit der Spannungsabhängigkeit der gemessenen Daten. Aus den elastischen Konstanten dritter Ordnung bzw. den Druckableitungen der gemessenen elastischen Konstanten zweiter Ordnung werden die Größe der Eigenspannungen von thermo-mechanisch behandelten Proben abgeschätzt.

2 Das Nickel-Titan-System

Der folgende Abschnitt gibt eine Übersicht über die wichtigsten mechanischen Effekte, die im NiTi-Legierungssystem auftreten. Die anschließenden Abschnitte behandeln dann einige Fragen des zugrundeliegenden martensitischen Phasenübergangs.

2.1 Mechanische Eigenschaften von NiTi Formgedächtnis-Legierungen

NiTi-Formgedächtnis-Legierungen können abhängig von der Temperatur sehr unterschiedliche mechanische Eigenschaften aufweisen. Für hohe Temperaturen (Abb. 2.1 links) findet man ein normales elastisches Verhalten ähnlich dem anderer Materialien.

In einem mittleren Temperaturbereich (Abb. 2.1 Mitte) tritt pseudoelastisches Verhalten auf, d.h. nach anfänglich normalem Anwachsen der Spannung σ mit der Dehnung ε , wächst die Spannung kaum noch bei weiter steigender Dehnung. Die Länge dieses Plateaus kann bis zu $\varepsilon = 8\%$ betragen, bis dann bei noch größeren Dehnungen auch die Spannung weiter anwächst. Das Spannungsplateau kann mit einer Hysterese reversibel durchlaufen werden, so dass sich im Idealfall nach vollständiger Entlastung auch die Dehnung vollständig zurückbildet.

Bei tiefen Temperaturen (Abb. 2.1 rechts) kommt dann der sogenannte Formgedächtnis- oder Einweg-Effekt vor. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeigt zunächst ein ähnliches Verhalten, wie im pseudoelastischen Fall, es fehlt hier aber die Reversibilität. Nach der Entlastung verbleibt eine Restdehnung. Hierbei handelt es sich aber nicht um die normale

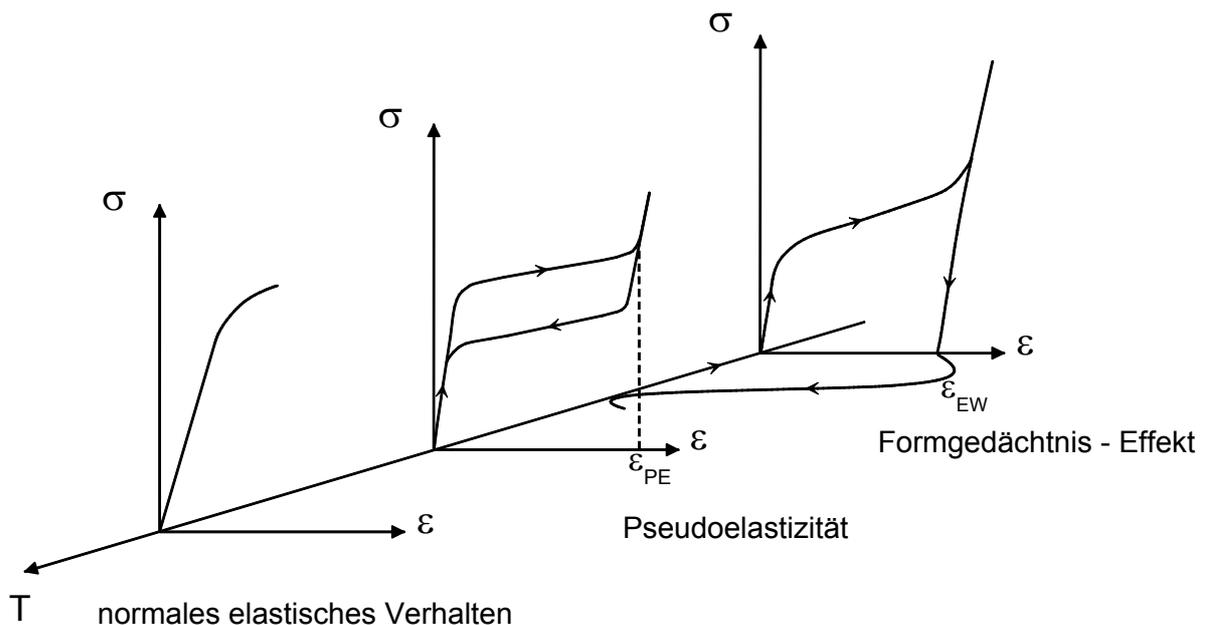


Abb. 2.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der mechanischen Effekte, die bei Formgedächtnis-Legierungen bei unterschiedlichen Temperaturen zu finden sind.

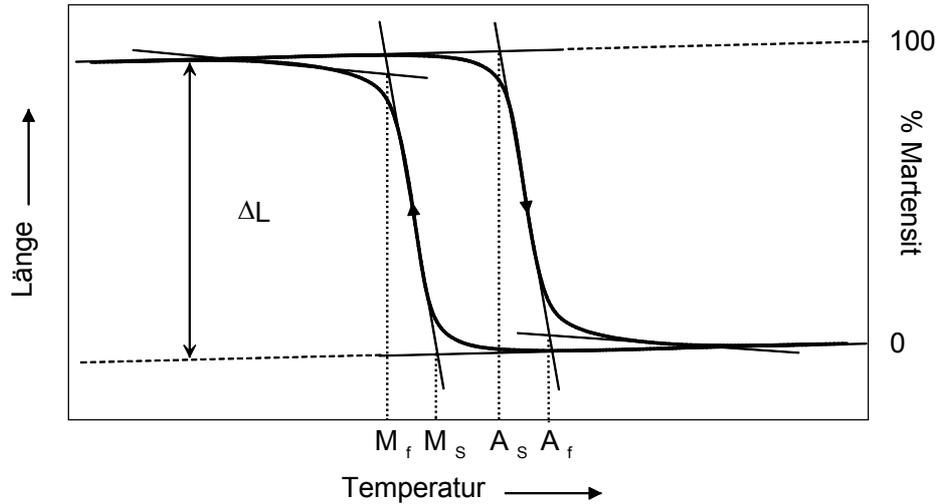


Abb. 2.2 Typische Änderung einer Messgröße (Probenlänge) bei der martensitischen Phasenumwandlung.

plastische Dehnung nach Verformung. Vielmehr lässt sich diese pseudoplastische Dehnung allein durch Erhöhung der Temperatur im Idealfall vollständig zurückbilden.

NiTi-Formgedächtnis-Legierungen erhalten ihre speziellen Eigenschaften durch einen thermoelastischen martensitischen Phasenübergang. Dies ist ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung von einer kubischen Hochtemperaturphase (Austenit) zu einer monoklinen Tieftemperaturphase (Martensit). Durch die Änderung von Struktur und Gefüge des Materials ändern sich beim Phasenübergang viele physikalischen Größen (elektrischer Widerstand, Länge, innere Energie, elastische Eigenschaften, thermische Eigenschaften, ...), die dazu benutzt werden können die Umwandlung zu verfolgen (Abb. 2.2). Die Temperaturen, bei der die martensitische Umwandlung beginnt bzw. endet, bezeichnet man als Martensit-Starttemperatur M_s und Martensit-Endtemperatur M_f . Entsprechend beginnt und endet die Rückumwandlung bei den Austenit-Start- und Endtemperaturen A_s und A_f . Durch eine thermo-mechanische Vorbehandlung oder Zulegieren anderer Elemente kann ein 3-stufiger Übergang über eine rhomboedrische Struktur (R-Phase) erreicht werden. Dieser R-Phasenübergang ist ebenfalls ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung mit Formgedächtnis-Eigenschaften. Die Übergangstemperaturen können im NiTi-System in einem Bereich zwischen ca. -150°C und $+100^\circ\text{C}$ liegen, wobei die Temperaturhysterese der martensitischen Umwandlung 20-30 K beträgt, die der R-Phasenumwandlung 2-3 K.

Mit sinkender Temperatur vollzieht sich der martensitische Phasenübergang durch eine kollektive Scherbewegung einer großen Gruppe von Atomen innerhalb der Austenit-Matrix. Da der Phasenübergang diffusionslos ist, kann er leicht bei tiefen Temperaturen erfolgen, bei denen Diffusion stark erschwert ist. Ein entstehender Martensit-Kristallit kann eine von 24 Orientierungen gegenüber dem Austenit-Gitter annehmen (Martensit-Varianten). Bei dem Scherprozess entstehen zunächst große Spannungen im Material, die grundsätzlich über zwei

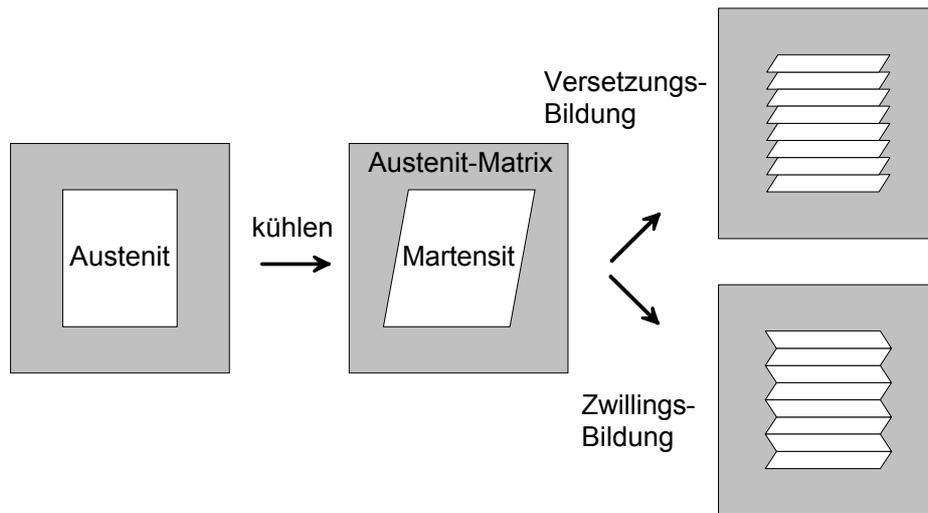


Abb. 2.3 Reduzierung von Eigenspannungen durch Selbstakkommodation der Martensitkristalle durch Versetzungs- oder Zwillingsbildung.

Wege abgebaut werden können: Bildung von Versetzungen und Bildung von Zwillingen (Abb. 2.3). Wegen der großen Festigkeit spielt bei NiTi-Formgedächtnis-Legierungen Bildung von Versetzungen in erster Näherung keine Rolle. Die entstehenden Spannungen werden im Idealfall vollständig durch Bildung von Martensitzwillingen minimiert [1], so dass bei der Rück-Umwandlung, die durch Rückbildung der Martensit-Kristalle geschieht, keine Versetzungen in der Austenit-Phase zurückbleiben. Der selbe Austenit-Kristall wie vor der Umwandlung entsteht wieder, die Phasenumwandlung ist thermoelastisch. Durch die Selbst-Akkommodation durch Zwillingsbildung auf mikroskopischer Ebene ändert sich die makroskopische Form der Probe nicht.

Da der Martensit nicht homogen wächst, sondern an unterschiedlichen Stellen unabhängig zu Wachsen beginnt, setzt sich das Martensit-Gefüge nach der vollständigen Umwandlung auch bei Einkristallen aus vielen Martensit-Kristalliten der möglichen Varianten zusammen. Ein austenitischer Einkristall geht bei der Phasenumwandlung in eine quasi-polykristalline Form über, die sich aber, wegen der Thermoelastizität, bei der Rückumwandlung vom Martensit in den Austenit in den Einkristall zurückbildet. An der Probenoberfläche ist ein Oberflächen-Relief auf Grund der unterschiedlichen Scherrichtungen verschiedener Probenbereiche erkennbar (Abb. 2.4).

Formgedächtnis-Effekt

Wird an eine vollständig martensitisch umgewandelte Probe ($T < A_s$) von außen eine mechanische Spannung durch Zug oder Druck angelegt, so kann der Martensit entzwillingt werden (Abb. 2.4), d.h. durch Umklappen können Martensitkristalle, die günstig zur Spannungsrichtung liegen, wachsen auf Kosten solcher, die ungünstig liegen. Durch diesen Umklapp-Prozess kann die Probe im Idealfall ganz entzwillingt werden (Abb. 2.5). Da die

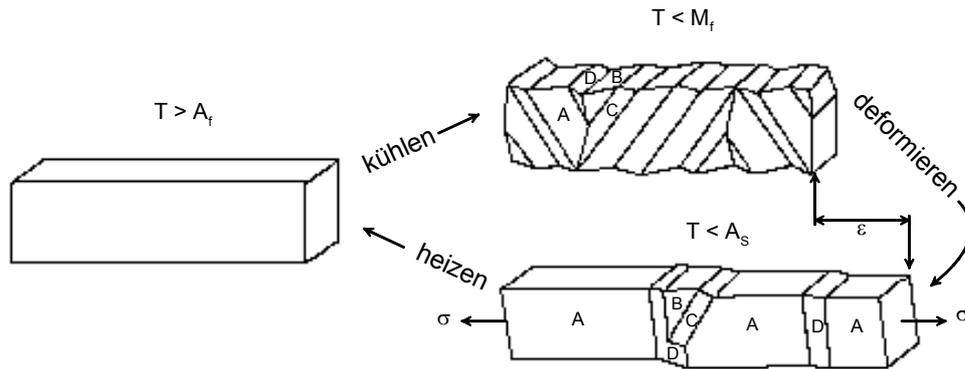


Abb. 2.4 Entzwilligung bei Deformation im Martensit ($T < A_s$).

notwendige Spannung zur Reorientierung der Martensit-Kristallite für jede Variante und Orientierung etwa gleich ist, erhält man bei fast konstanter Spannung eine große Dehnung (Dehnungs-Plateau). Der entstandene Martensit wird bei weiter wachsender Spannung elastisch gedehnt. In der Regel wird bei Anwendungen darauf geachtet, dass nicht bis in den plastischen Bereich hinein gedehnt wird, da die dann entstehenden Versetzungen die Formgedächtnis-Eigenschaften verschlechtern würden. Man dehnt daher oft nicht über das Plateau hinaus und erhält nach vollständigem Nachlassen der Spannung eine makroskopische Dehnung der Probe von 5-8%, je nach Vorbehandlung, allein durch Reorientierung der Martensit-Kristallite.

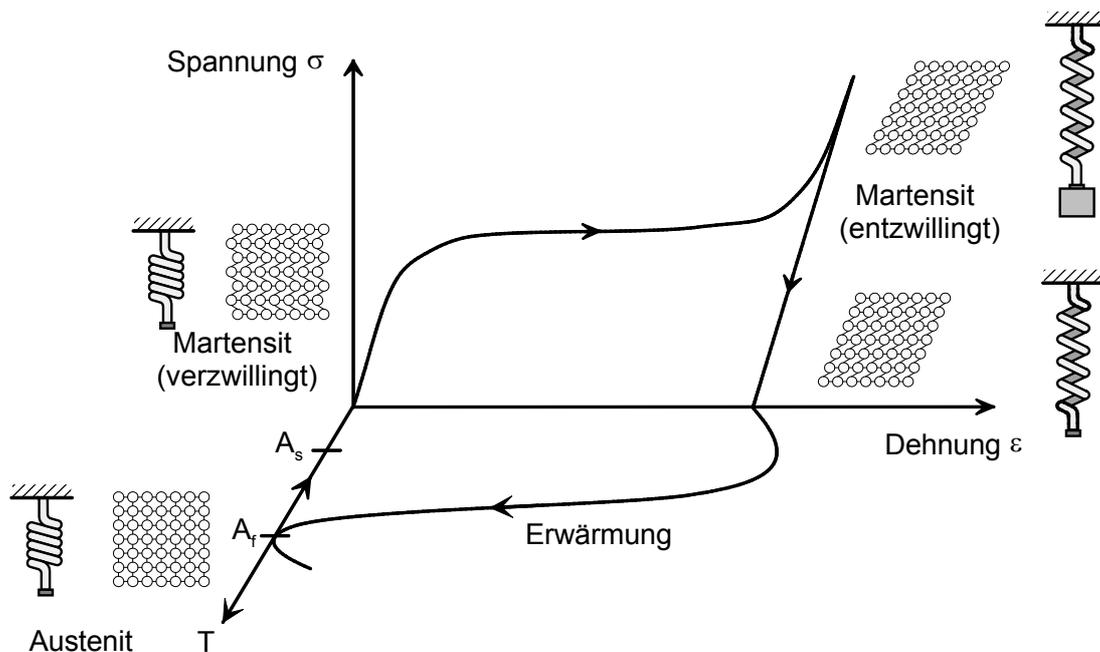


Abb. 2.5 Formgedächtniseffekt durch Entzwilligung des Martensits und Rückbildung des Austenits bei Erwärmung. Symbolisch sind Kristallstruktur und das Verhalten eines Bauelements dargestellt.

Die Lage des Spannungs-Plateaus ist temperaturabhängig. Je weiter die Temperatur unter A_s sinkt desto größer ist die Umwandlungsspannung, der Martensit wird also immer steifer gegen eine Reorientierung. Steigt die Temperatur, so beginnt sich bei der Rückumwandlungstemperatur der entzwillingte Martensit zurückzubilden. Da alle 24 möglichen Martensit-Varianten äquivalent sind, ist dieser Vorgang der selbe wie im verzwilligten Fall. Die pseudoplastische Dehnung verschwindet dabei und makroskopisch kehrt die Probe in ihre alte Form zurück. Das Material zeigt so einen Formgedächtnis-Effekt.

Zweiwege-Effekt

Durch Training (mehrfaches Verformen) oder gezieltes Erzeugen von Ausscheidungen kann das Wachstum von bestimmten Martensit-Varianten begünstigt werden. Dies führt dazu, dass auch beim Abkühlen eine Formänderung stattfindet, die sich beim Aufwärmen in den Austenit wieder zurückbildet (Abb. 2.6). Den temperaturabhängigen Wechsel der äußeren Form ohne mechanische Spannungen nennt man Zweiwege Effekt. Entsprechend wird der Formgedächtnis-Effekt oft auch als Einweg-Effekt bezeichnet, weil hier die Formänderung ohne mechanische Spannung nur beim Heizen auftritt.

Pseudoelastizität

Findet die mechanische Belastung in der vollständig austenitischen Probe statt ($T > A_f$), dann kann spannungsinduziert Martensit entstehen (Abb. 2.7). Da auch hier die notwendige Spannung zur Erzeugung des Martensits für alle Kornorientierungen der Matrix etwa gleich ist, kommt es auch hier zur Ausbildung eines Plateaus mit etwa konstanter Spannung. Anders als bei der Reorientierung des Martensits im Fall des Einweg-Effekts steigt hier aber die

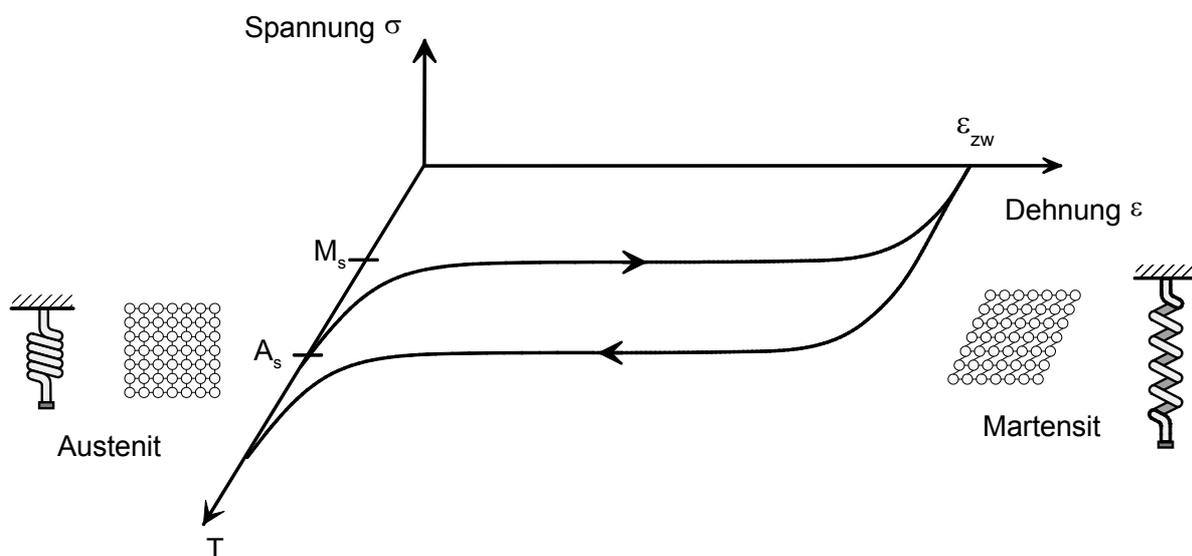


Abb. 2.6 Zweiwege Effekt durch bevorzugtes Wachstum bestimmter Martensit-Kristalle.

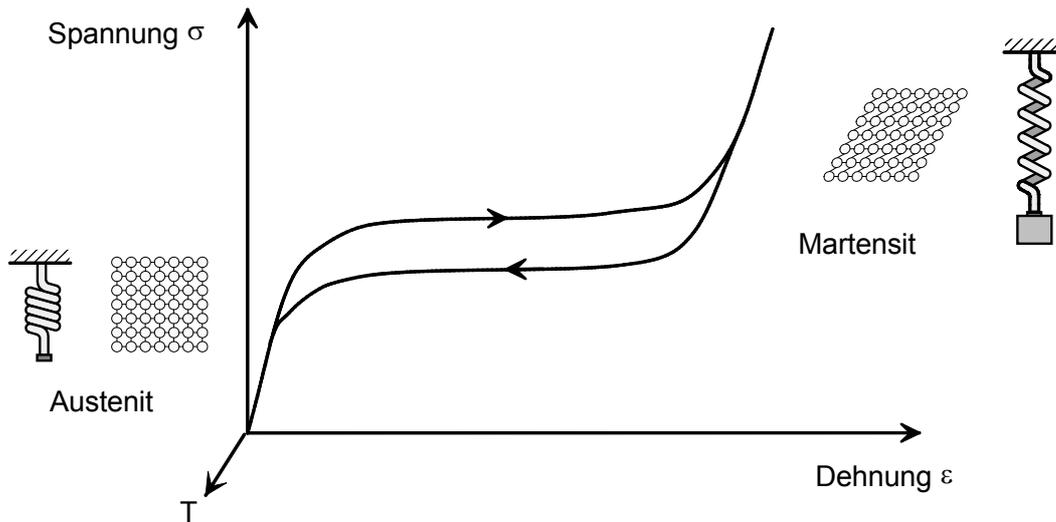


Abb. 2.7 Pseudoelastisches Verhalten durch spannungsinduzierte Bildung von entzwillingtem Martensit bei Temperaturen $T > A_f$.

Plateau-Spannung mit steigender Temperatur. Bei Nachlassen der Spannung bleibt der Martensit wegen der höheren Temperatur nicht stabil. Die Probe kehrt mit einer Hysterese zurück in den alten Zustand und damit die alte Form, sie zeigt ein pseudoelastisches Verhalten.

Beim Durchlaufen eines vollen Belastungs-Entlastungs-Zyklus wird durch die ausgeprägte Hysterese ein großer Energiebetrag dissipiert, was dazu führt, dass NiTi-Legierungen im pseudoelastischen Bereich sehr gute mechanische Dämpfungseigenschaften haben. Die erreichbare (pseudo-) elastische Dehnung ist mit 5-8% wesentlich größer als bei konventionellen Strukturwerkstoffen (~1%).

Normales elastisches Verhalten

Oberhalb einer Temperatur M_d ($M_d \approx 200^\circ\text{C}$) ist es nicht mehr möglich Martensit spannungsinduziert zu erzeugen. Hier zeigt das Material normales elastisches Verhalten.

2.2 Kristallstrukturen im NiTi-System

Das NiTi-Phasendiagramm

Das NiTi-Phasendiagramm war lange Zeit sehr umstritten und konnte erst kürzlich geklärt werden. Abb. 2.8 zeigt das Phasendiagramm nach Massalski / Otsuka (a) [2], [3] bzw. Bastin (b) [4]. Technologisch interessant ist nur der mittlere Bereich um eine Ni-Konzentration von 50 %, da nur hier der martensitische Phasenübergang zu beobachten ist. Der Homogenitätsbereich der B2-Hochtemperaturphase in der Mitte des Phasendiagramms ist wie zu erkennen

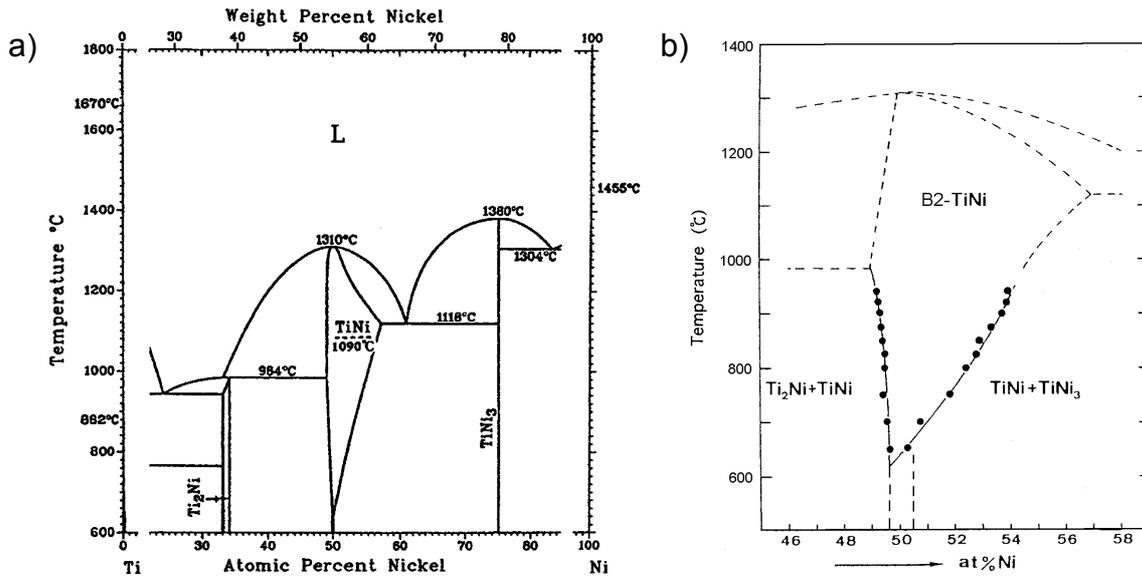


Abb. 2.8 NiTi-Phasendiagramm nach Massalski/Otsuka (a) [2], [3] bzw. Bastin (b) [4] (Ausschnitt). Formgedächtnis-Legierungen findet man im Homogenitätbereich um 50 at% Ni.

sehr schmal. Außerhalb des Homogenitätbereichs beginnt eine Entmischung, die besonders auf der Ni-reichen Seite technologisch interessant ist. So findet man für Ni-Konzentrationen über 50,5% Ausscheidungen mit den Zusammensetzungen Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 und Ni_3Ti , die in dieser Reihenfolge mit fortwährendem Altern bei höheren Temperaturen entstehen [5].

Die Löslichkeit auf der Ti-reichen Seite beträgt bei allen Temperaturen nicht mehr als 0,5 at% Ti-Überschuss in der B2-Matrix, während sie auf der Ni-reichen Seite bei Temperaturen über 600°C verhältnismäßig schnell wächst. Bei Raumtemperatur findet man den B2-Phasenbereich zwischen Konzentrationen von 50% und 50,5% Ni.

Die Austenit-Phase

Die homogene NiTi Hochtemperaturphase hat eine B2 Struktur, d.h. eine geordnete bcc-Struktur, wobei das Würfelzentrum und die Würfecken jeweils von unterschiedlichen Atomsorten besetzt sind. Die Gitterkonstante beträgt 0,3015 nm [6]. Abweichungen einer Probe von der stöchiometrischen Zusammensetzung werden durch Leerstellen und Fehlbesetzungen möglich, wobei vor allem für hohe Ni-Konzentrationen (> 50%) Ni-Fehlbesetzungen im Ti-Untergitter vorkommen und für kleine Ni-Konzentrationen (< 50%) etwa zu gleichen Anteilen Leerstellen und Ti-Fehlbesetzungen im Ni-Untergitter zu finden sind [7].

Um eine Probe mit einer Konzentration außerhalb des Bereichs zwischen 50% und 50,5% Ni auch bei Raumtemperatur in die dann metastabile B2-Struktur zu bringen, wird die Probe bis in den Homogenitätbereich erwärmt (Abb. 2.8. b) und in kaltes Wasser abgeschreckt. Eventuell vorhandene Ausscheidungen lösen sich dabei auf und können sich bei dem schnellen Abkühlen nicht wieder neu bilden. In der Praxis geschieht dieses Lösungs-

glühen bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C für 15-60 min. Bei plastisch stark deformierten Proben, bei denen die Kornstruktur zerstört ist, setzt bei ca. 550°C Rekristallisation ein [8]. Durch die Prozedur des Lösungsglühens lässt sich eine NiTi-Probe damit vor einer weiteren thermo-mechanischen Behandlung in einen recht gut definierten Ausgangszustand bringen.

Ausscheidungen

Bei NiTi-Legierungen mit einer Ni-Konzentration von über 50,5% Ni findet eine Entmischung durch Bildung von Ausscheidungen der metastabilen B2-Phase bei Temperaturen unterhalb des Homogenitätbereiches in mehreren Stufen statt. Dabei setzt eine merkliche Diffusion erst oberhalb von ca. 300°C ein. Technologisch interessant sind nur die Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen, da die weiteren Folgeprodukte erst bei Auslagerungsbedingungen von über 600°C und/oder 10 h zu beobachten sind [5].

Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen haben eine rhomboedrische Struktur, die zur Raumgruppe 3R gehört [9]. Jeweils 8 Nickel- und 6 Titan-Atome bilden eine Einheitszelle. Die Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen entstehen als fein verteilte Plättchen in der Austenit-Matrix und haben in den Anfangsstadien ihrer Entstehung eine Kohärenz zum umgebenden Gitter [9]. Da die Partikel aber in [111]-Richtung um 2,7% und senkrecht dazu um 0,3% gegenüber der umgebenden Matrix schrumpfen (Abb. 2.9), entstehen große Spannungsfelder in der Umgebung. Diese Spannungsfelder führen einerseits zu einer Erhärtung der Matrix, und damit zur Verbesserung des Einweg- und pseudoelastischen Effekts [10,11,12,13], andererseits unterstützen sie das Entstehen der R-Phasenumwandlung [12,13] die wegen ihrer kleinen Hysterese für Aktoranwendungen oft wünschenswert ist.

Mit zunehmender Auslagerungszeit werden die Ausscheidungen immer größer, während ihre Anzahl abnimmt. Ab einer Größe von ca. 10 nm beginnen sie die Kohärenz zur umgeben-

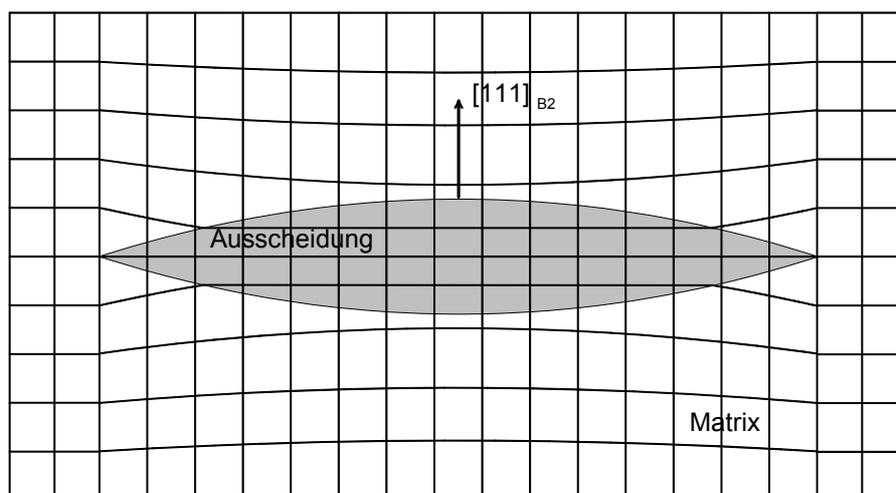


Abb. 2.9 Verzerrung der Austenit-Matrix durch kohärente Ausscheidungen.

den Matrix zu verlieren, bis sie bei einer Größe von ca. 300 nm vollständig inkohärent sind [14,8]. An der Grenzfläche zwischen Partikel und umgebender Matrix werden Versetzungen eingebaut und die Verspannungen im Material werden dadurch kleiner.

Wegen des großen Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften als Folge der Strukturänderung wird oft eine Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C benutzt, um die mechanischen Eigenschaften von NiTi Formgedächtnis Legierungen zu verbessern.

Die Martensit-Phase

Reine NiTi-Proben wandeln direkt nach dem Lösungsglühen mit sinkender Temperatur martensitisch in eine monokline (B19') Struktur um. Die Raumgruppe ist $P2_1/m$ und für eine Ti-49,2% Ni Legierung sind die (konzentrationsabhängigen) Gitterparameter $a = 0,2898$ nm, $b = 0,4108$ nm, $c = 0,4646$ nm und $\beta = 97,78^\circ$ [15,16]. Obwohl viele Legierungen mit geordneter B2-Struktur bei tiefen Temperaturen in eine andere Struktur umwandeln, ist die B2→B19' Transformation bei NiTi einzigartig. Während bei den anderen Materialien der Phasenübergang nur durch eine Änderung der Stapelfolge der (110) Ebenen geschieht, gibt es bei NiTi zusätzlich noch eine Scherung senkrecht dazu. Legiert man Cu zu NiTi ($\geq 7\%$), so kommt es nicht zu dieser zusätzlichen Scherung und der Übergang geht von der B2- in die orthorhombische B19-Struktur (Abb. 2.10).

Die Einheitszelle der B19'-Phase ist gegenüber der Austenit-Matrix in $[223]_{B2}$ -Richtung um 10% verlängert [17]. Dieser Betrag der Transformationsverzerrung ε_T ergibt die maximale erreichbare reversible Formänderung in dieser Richtung. Im Gegensatz zur (möglichen) Formänderung ändert sich das Volumen bei der martensitischen Umwandlung kaum. Man findet bei NiTi eine Volumenzunahme von ca. 0,5%.

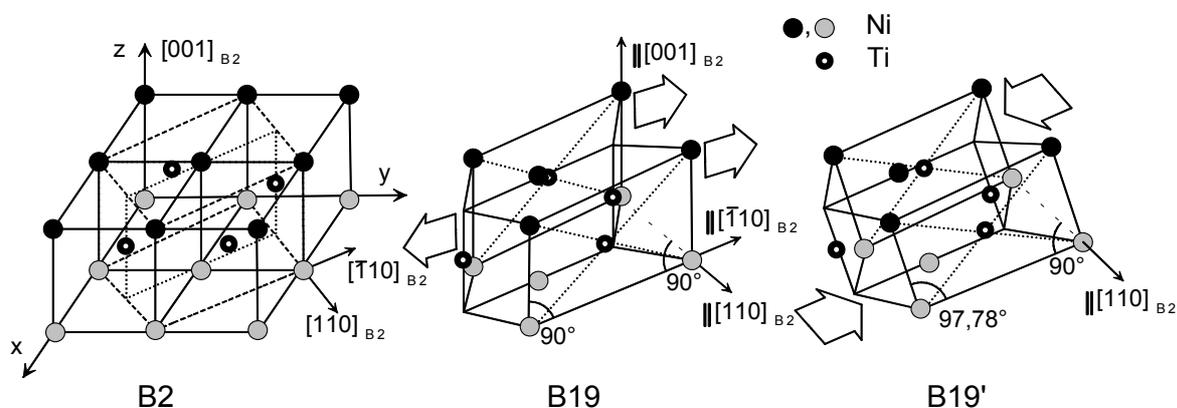


Abb. 2.10 Struktur der austenitischen B2-Phase und der Martensit-Phasen B19 (NiTiCu) bzw. B19' (NiTi).

Die R-Phase

Nach einer thermo-mechanischen Vorbehandlung d.h. plastischer Deformation über die (pseudo-) elastische Streckgrenze hinaus und / oder Wärmebehandlung, sowie nach mehrmaligem Zyklieren durch den martensitischen Phasenübergang oder durch zulegen von z.B. Eisen kommt es beim Kühlen zu einem weiteren Phasenübergang. Die sogenannte R-Phase entsteht dabei als Zwischenphase zwischen Austenit und Martensit. Ihr Auftreten wurde daher erst als pre-martensitischer Effekt gedeutet, es zeigte sich aber, dass es sich um eine eigenständige martensitische Umwandlung handelt. Die oben beschriebenen Verfahren zur Erzeugung der R-Phasen-Umwandlung haben alle gemein, dass sie starke mechanische Eigenspannungen im Material erzeugen, die offensichtlich die R-Phase fördern. Beim Heizen findet man die R-Phase seltener, da sie hier von der vorher stattfindenden martensitischen Umwandlung unterdrückt wird.

Die Struktur der R-Phase war lange umstritten und man hielt sie für eine rhomboedrische Phase der Raumgruppe $P\bar{3}1m$. Es zeigte sich jedoch [18,19], dass die R-Phase wahrscheinlich eine trigonale Struktur der Raumgruppe $P3$ hat. Man gibt die Gitterparameter oft im hexagonalen Gitter an mit den Gitterparametern $a_R = 0,738 \text{ nm}$ und $c_R = 0,532 \text{ nm}$. Die R-Phase ist gegenüber der Austenit-Matrix in $[111]_{B2}$ -Richtung um 0,94% verlängert [12]. Wegen der kleineren Transformationsverzerrung ε_T sind die mit der R-Phasen-Umwandlung verbundenen Formgedächtnis-Eigenschaften um eine Größenordnung kleiner als die der martensitischen Umwandlung.

Der martensitische Phasenübergang

Der martensitische Phasenübergang erfolgt beim Kühlen ab einer Temperatur M_s durch Nukleation und Wachstum von Martensit-Kristalliten in Form von Nadeln oder Platten innerhalb der Austenit-Matrix. Die Größe dieser Kristallite erreicht schließlich ca. $1 \mu\text{m}$

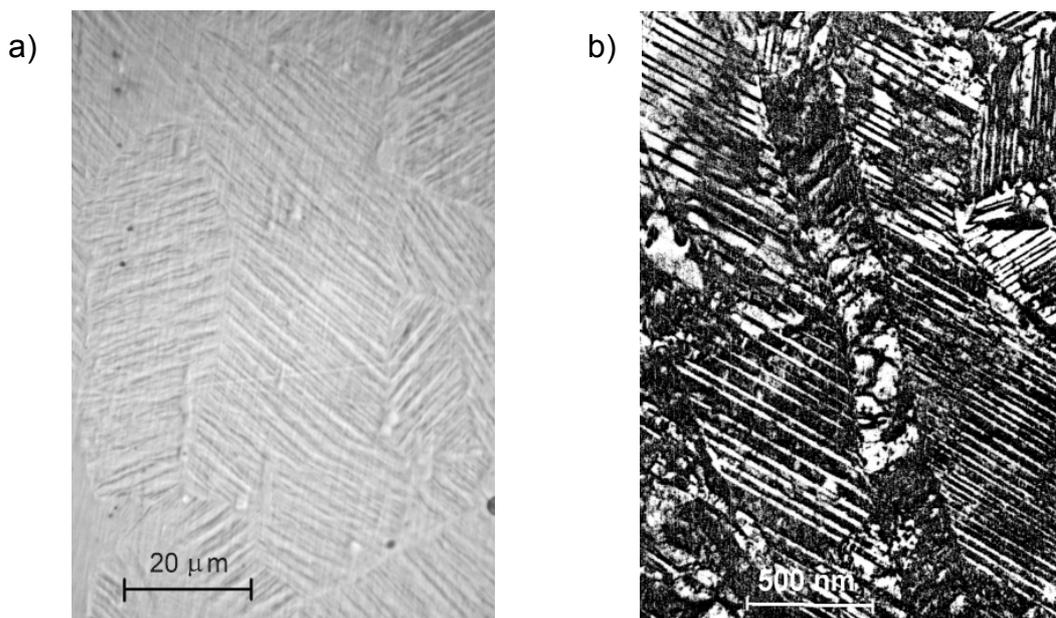


Abb. 2.11 Martensitkristalle (a) und darin liegende innere Zwillinge (b) in NiTi [20].

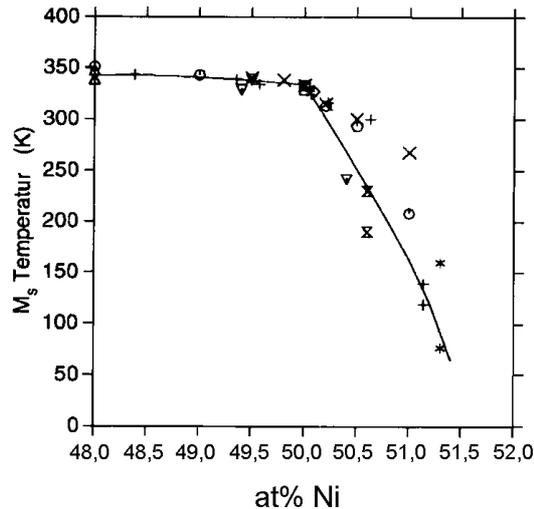


Abb. 2.12 Konzentrationsabhängigkeit der Martensit-Starttemperatur nach [7]; Messwerte und thermodynamische Berechnung.

(Abb. 2.11a). Zur Reduzierung der entstehenden Spannungen formen sich die Kristallite aus Martensit-Zwillingen (siehe Abb. 2.3 und Abb. 2.4), die wiederum eine Größe von etwa 100 nm haben (Abb. 2.11b).

Die Martensit-Starttemperatur M_s hängt beim NiTi-System stark von der Ni-Konzentration ab. Für Konzentrationen > 50 at% Ni sinkt M_s mit mehr als 150 K pro at% Ni, bis bei ca. 51,5 at% Ni schließlich kein martensitischer Phasenübergang mehr zu beobachten ist [7]. Die Martensit-Starttemperaturen hängen insbesondere bei den hohen Nickel-Konzentrationen auch stark von der Vorbehandlung ab. Hier haben thermische Zyklen, mechanische Zyklen / Deformation und Ausscheidungen, die beim Lösungsglühen nicht vollständig verschwunden bzw. beim Abschrecken wieder entstanden sind, einen großen Einfluss. Auch muss in solchen Fällen Sorge getragen werden, dass das Auftreten der R-Phase nicht als Beginn der martensitischen Umwandlung missinterpretiert wird. Aus diesen Gründen streuen die Messdaten in NiTi-Phasendiagrammen oft sehr (Abb. 2.12).

Auf der Ti-reichen Seite des Phasendiagramms steigen die Übergangstemperaturen nicht so stark an. Hier ist auch die geringe Ti-Löslichkeit und die deswegen nötigen hohen Lösungsglüh-Temperaturen zu beachten. Ein zu hoher Ti-Überschuss fällt in Form von Ti_2Ni -Ausscheidungen aus. (Abb. 2.8a). Im reinen NiTi-System sind keine Übergangstemperaturen von über 350 K zu erreichen.

2.3 Thermodynamische Aspekte der martensitischen Umwandlung

Bei der martensitischen Umwandlung von Formgedächtnis-Legierungen spielt thermodynamisch die Entropie eine wichtige Rolle. Um das zu verdeutlichen betrachte man ein Formgedächtnis-Bauteil (z.B. eine Feder), das bei tiefen Temperaturen pseudoplastisch gedehnt wurde (siehe Abb. 2.5). Die Rückumwandlung und damit eine Verkürzung ist auch

mit angehängter Last noch möglich. Bildet das kalte Bauteil und der umgebende warme Gasraum ein thermodynamisch abgeschlossenes System, so geht dabei die Wärmemenge ΔQ von dem Gas in das Bauteil über, verursacht die Rückumwandlung, und wird (zum Teil) dazu verwendet an der Last die mechanische Arbeit W zu verrichten. Dabei sinkt die Entropie S_G des Gases um den Betrag

$$\Delta S_G = -\frac{\Delta Q}{T_0} \tag{2.1}$$

(wenn man der Einfachheit halber annimmt, dass der Phasenübergang bei genau einer Temperatur T_0 erfolgt). Diese einfache Betrachtung zeigt schon, dass die Entropie des austenitischen Zustands größer sein muss als die des martensitischen, damit der zweite Hauptsatz der Thermodynamik erfüllt bleibt.

Eindimensionales Modell

Ein sehr einfaches eindimensionales Modell für eine Formgedächtnis-Legierung [21] ist in Abb. 2.13a dargestellt. Man denkt sich den Kristall aus vielen kleinen Gitterteilchen aufgebaut. Lässt man nun Scherungen mit Scherlänge d zu, so kann ein Gitterteilchen aus dem kubischen Austenit in den gescherten Martensit wechseln. Die potentielle Energie setzt sich aus drei Bereichen zusammen mit zwei seitlichen Minima, die den beiden möglichen Martensitzwillingen mit den Gleichgewichtsscherlängen $d = \pm\Delta$ entsprechen, und einem metastabilen Minimum in der Mitte für den unverzerrten Austenit. Zwischen den Minima befinden sich energetische Barrieren. Der Einfachheit halber setzt man die potentielle Energie aus Parabeln zusammen:

$$\begin{aligned} \Phi_A &= \Phi_0 + K_A \cdot d^2 & |d| \leq \Delta_s \\ \Phi_{M_{\pm}} &= K_M \cdot (d \mp \Delta)^2 & |d| \geq \Delta_s \end{aligned} \tag{2.2}$$

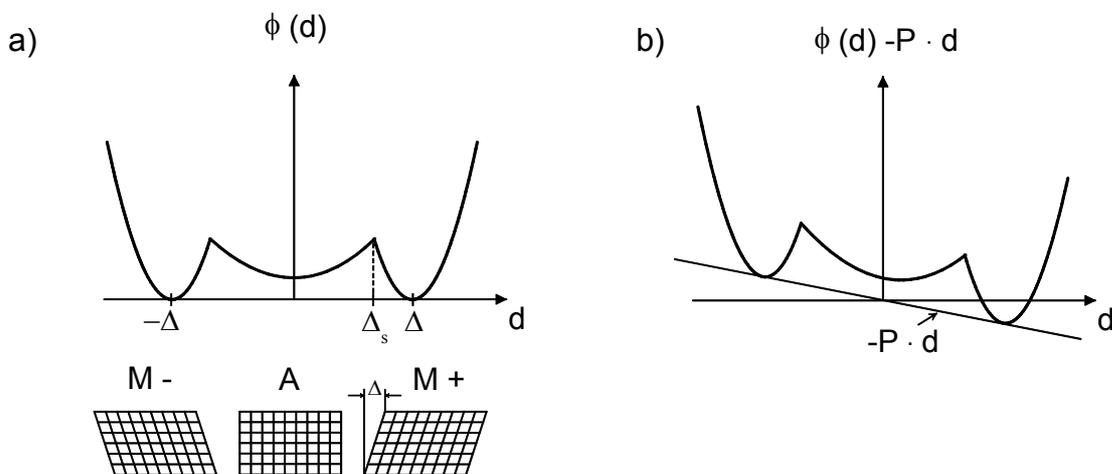


Abb. 2.13 a) Eindimensionales Modell einer Formgedächtnis-Legierung. b) Auswirkung einer äußeren Last.

Wie sich später zeigen wird ist es dabei wichtig, dass $K_A < K_M$, dass also die äußeren Potentialtöpfe enger sind als der mittlere. Greift zusätzlich eine Last an den Modellkörper an, so kommt es zu einem weiteren Beitrag zur potentiellen Energie und die Parabeln für ein Gitterteilchen verzerren sich, wie in Abb. 2.13b.

Um den Einfluss der Temperatur zu verdeutlichen, nehme man an der Modellkörper befinde sich im martensitischen Zustand und die Gitterteilchen haben sich gleichmäßig auf beide Martensit-Potentialmulden verteilt, es kommt also in der Probe der eine Martensit-Zwilling ebenso häufig vor, wie der andere. Durch die temperaturbedingten Gitterschwingungen liegen die Gitterteilchen nicht ganz unten in den Mulden, sondern haben eine gewisse Energie und füllen die Potentialmulden zum Teil auf (Abb. 2.14).

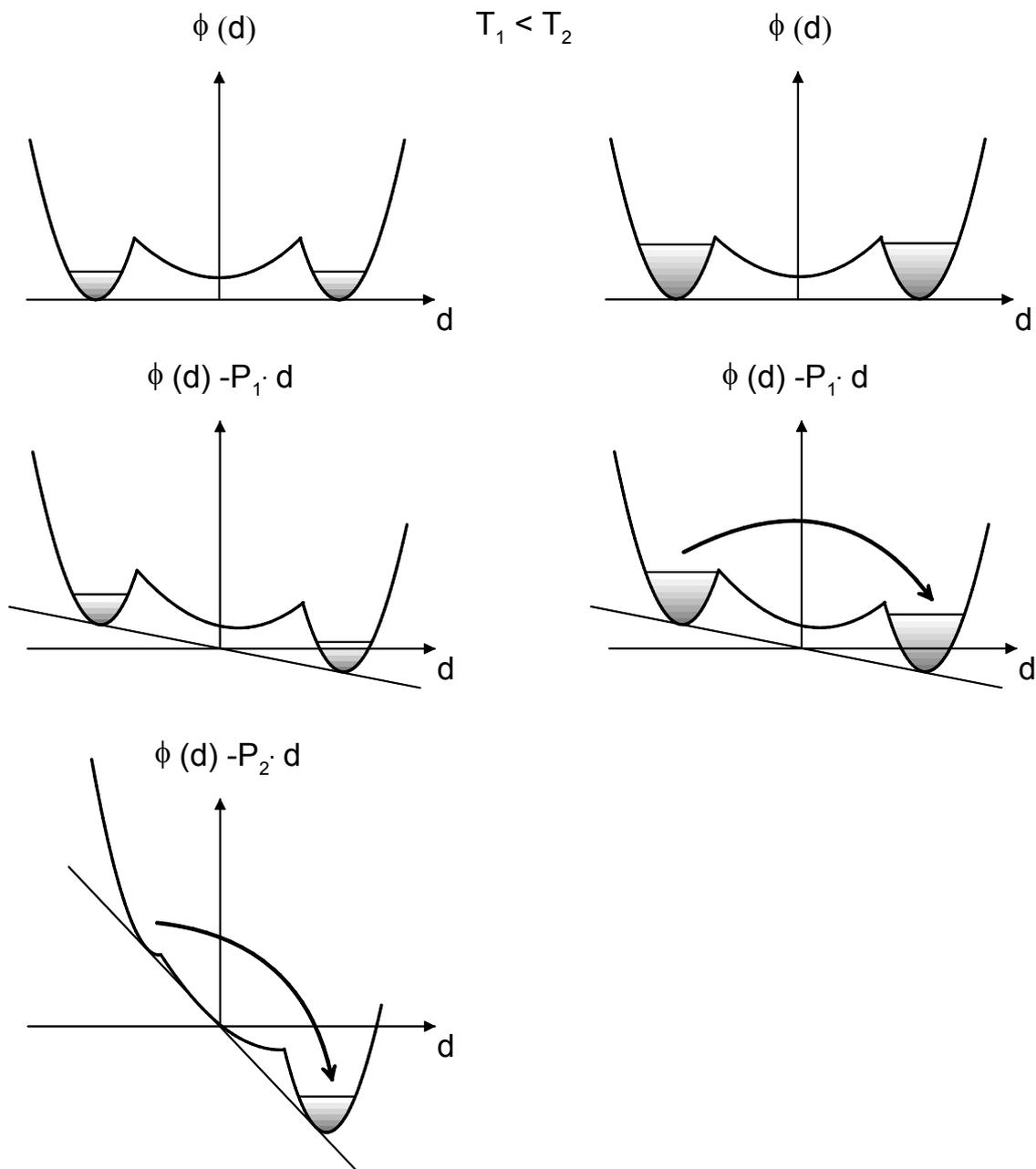


Abb. 2.14 Einfluss der Temperatur bei Verformung im Martensit.

Wirkt eine Last P_1 , so verformt sich die potentielle Energie. Solange jedoch die Energiebarrieren vorhanden sind, ändert sich die Besetzung der Martensit-Zwillinge nicht. Bei tiefen Temperaturen T_1 reicht erst die Last P_2 aus (Abb. 2.14 links), um einen Übergang zu erreichen. Dann klappen die Gitterteilchen um und makroskopisch setzt der Fließvorgang ein. Bei einer höheren Temperatur T_2 sind die Potentialmulden höher besetzt und ein Übergang von dem einen in den anderen Martensit-Zwilling ist schon bei der kleineren Last P_1 möglich. So ist zu verstehen, dass beim Formgedächtnis-Effekt die Plateau-Spannungen mit steigender Temperatur fallen.

Um zu verstehen, warum bei weiter steigender Temperatur der Austenit stabil wird, obwohl die Martensit-Minima der potentiellen Energie tiefer bleiben, muss man beachten, dass das Stabilitätskriterium nicht das Minimum der potentiellen Energie E ist, sondern das Minimum der freien Energie F

$$F = E - TS \quad (2.3)$$

Entscheidend ist hier der Beitrag der Entropie S , deren Einfluss durch den Faktor TS mit wachsender Temperatur T immer größer wird. Da die Entropie im Austenit wegen der flacheren Energieparabel und damit der größeren Anzahl möglicher Zustände größer ist als im Martensit, kann es für die Gitterteilchen günstiger sein bei hohen Temperaturen den Zustand mit höherer potentieller Energie, aber auch größerer Entropie anzunehmen. Man spricht dann von der entropischen Stabilisierung des Austenits. Es gibt also bei den Formgedächtnis-Legierungen zwei konkurrierende Tendenzen: zum einen das Bestreben der Energie-minimierung durch Sammlung der Teilchen in den Martensitminima, zum anderen die Entropiemaximierung durch Verteilen der Teilchen auf alle Zustände. In diesem Widerstreit muss dann tatsächlich die freie Energie minimal werden und bestimmt so die Gleichgewichtsphase.

Bei isotherm-isobaren Prozessen ist eigentlich nicht die hier benutzte Helmholtz'sche freie Energie F die entscheidende Größe, sondern die Gibbs'sche freie Energie G

$$G = E - TS + pV \quad (2.4)$$

Da aber die Volumenänderung ΔV bei der Rückumwandlung klein ist und jetzt keine äußere Last p (außer dem Luftdruck) berücksichtigt werden soll, wird keine Arbeit verrichtet, so dass es keine Änderungen in dem Term pV gibt. Daher wird er vernachlässigt und man betrachtet nur die Helmholtz'sche freie Energie F .

Man nimmt an, dass der Modell-Körper aus Schichten von Gitterteilchen aufgebaut ist, die 45° zur Zugrichtung, der Richtung der größten Scherspannungen, liegen. Führt man eine Verteilungsfunktion N_d ein, die die Anzahl der Schichten mit Scherlänge d angibt, so gilt dann für die gesamte Dehnung D , die Energie E und die Entropie S

$$D = \sum_d d \cdot N_d \quad E = \sum_d \Phi(d) \cdot N_d \quad S = k \cdot \ln \frac{N!}{\pi \prod_d N_d!} \quad (2.5)$$

Ein Gitterteilchen sei im austenitischen Zustand (Index A), wenn seine Scherlänge kleiner ist, als der Schnittpunkt der Energieparabeln ($|d| < \Delta_S$), sonst in einem der Martensit-Zwillinge (Index M_{\pm}). Man kann dann die freien Energien F_A und $F_{M_{\pm}}$, Schichtzahlen N_A und $N_{M_{\pm}}$, und Dehnungen D_A und $D_{M_{\pm}}$, im Austenit und Martensit bestimmen. Die unbekannte Verteilungsfunktion erhält man durch minimieren der freien Energien F_A und $F_{M_{\pm}}$, unter den Nebenbedingungen die N_A und $N_{M_{\pm}}$, bzw. D_A und $D_{M_{\pm}}$, konstant zu halten. Setzt man diese dann in die Ausdrücke für die freien Energien ein, so erhält man

$$\frac{F_A}{N_A} = \Phi_0 + K_A \left(\frac{D_A}{N_A} \right)^2 + \frac{1}{2} kT \ln K_A - C(T) \quad (2.6)$$

$$\frac{F_{M_{\pm}}}{N_{M_{\pm}}} = K_{M_{\pm}} \left(\frac{D_{M_{\pm}} \mp \Delta}{N_{M_{\pm}}} \right)^2 + \frac{1}{2} kT \ln K_M - C(T)$$

Man sieht, dass nur der erste Summand bzw. die ersten beiden Summanden in der freien Energie pro Teilchen für tiefe Temperaturen ($T \rightarrow 0$) übrig bleiben und im wesentlichen den Gitterpotentialen der Teilchen entsprechen. Die Überlegungen zur Deformation im Martensit bleiben also unberührt. Für höhere Temperaturen verschieben sich die Parabeln entlang der Abszisse nach oben und zwar umso stärker je größer K ist. Da $K_M > K_A$ ist, ist ab einer bestimmten Temperatur das Austenit-Minimum der freien Energie wirklich kleiner als die Martensit-Minima (Abb. 2.15). Das System wechselt dann vom martensitischen in den austenitischen Zustand und die Gitterscherung geht diskontinuierlich von dem Wert $d = \pm\Delta$ auf $d = 0$ zurück.

Da die lokalen Martensit-Minima mit wachsender Temperatur nach oben wandern, wird es bei Anlegen einer äußeren Last im austenitischen Zustand (analog Abb. 2.14) immer schwieriger eines von ihnen unter das des Austenits zu bringen. So ist es verständlich, warum die Plateauspannungen im pseudoelastischen Bereich mit wachsender Temperatur steigen.

Auch das Verhalten der elastischen Konstanten als 2. Ableitungen der freien bzw. inneren Energie (siehe Gleichung 3.10) ist qualitativ verstehbar. Wegen der unterschiedlichen Krümmungen der Parabeln im martensitischen und im austenitischen Zustand K_M und K_A

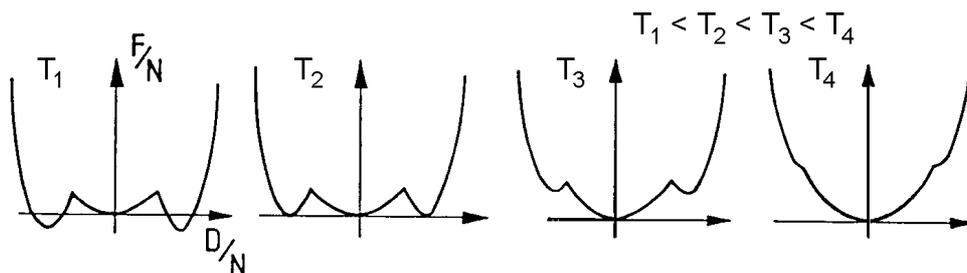


Abb. 2.15 Änderung der freien Energie mit der Temperatur nach Modellrechnung.

wechselt die elastische (Scher-) Konstante, die die Gitterverzerrung beschreibt, mit wachsender Temperatur vom einem großen Wert im Martensit-Minimum sprunghaft zu einem kleinen im Austenit-Minimum. Dieses einfache Modell berücksichtigt nicht die Änderung der Gitterpotentiale mit der Temperatur und kann somit keine Aussagen über das Temperaturverhalten der elastischen Konstanten im vollständig martensitischen oder austenitischen System machen.

Reale Systeme

Bei den bisherigen Überlegungen wurden nur die Anteile der freien Energie, die nur durch die Kristallstruktur bestimmt sind, berücksichtigt. Diese Anteile sind die sogenannten chemischen Anteile der freien Energie F_{ch} , oder allgemeiner, wenn man die Gibbs'sche freie Energie benutzt, G_{ch} . Bei realen Systemen findet die Phasenumwandlung aber nicht bei der Temperatur T_0 statt, bei der die chemischen Anteile der freien Energie den gleichen Wert haben. Es sind außerdem zusätzliche energetische Beiträge notwendig, die durch Unterkühlung unter T_0 als Differenz der freien Energien der Martensit- und der Austenit-Phase aufgebracht werden (Abb. 2.16).

Die zusätzlichen energetischen Beiträge lassen sich in zwei Gruppen als reversible und irreversible Beiträge zusammenfassen. Die der ersten Gruppe kommen vor allem durch zwei Ursachen zustande. Zum einen wird bei der thermoelastischen martensitischen Umwandlung die Umwandlungsverzerrung zwar im wesentlichen durch Zwillingsbildung akkomodiert (Abb. 2.3). Die verbleibende Form- und Volumenänderung muss dann elastisch akkomodiert werden. Zum anderen ist das die Bildung von Oberflächen bzw. Austenit-Martensit-Grenzflächen und den dazu notwendigen Oberflächenenergien. In beiden Fällen ist ein bestimmter Energiebetrag nötig, der aber reversibel im Material gespeichert wird und bei der Rückumwandlung wieder zur Verfügung steht.

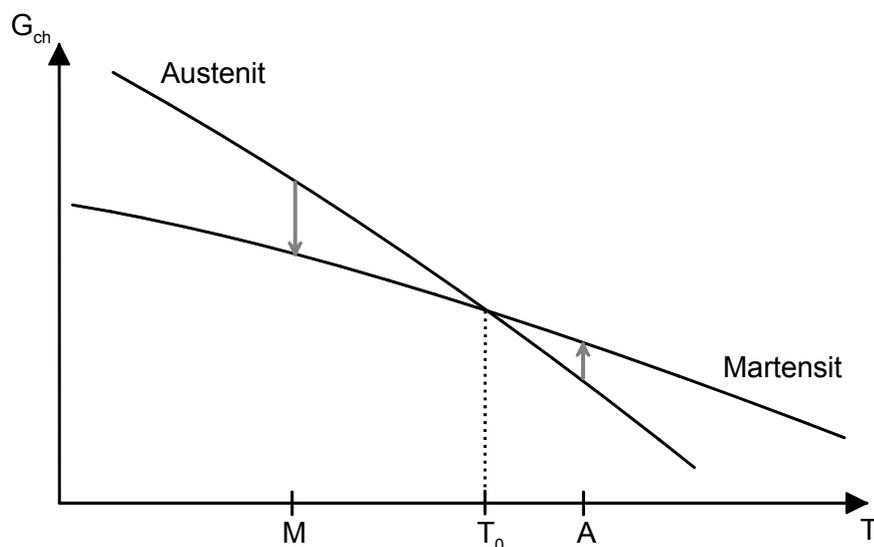


Abb. 2.16 Freie Energien der Austenit- und Martensit-Phase und Verschiebung der Umwandlungstemperaturen gegen T_0 durch zusätzliche energetische Beiträge.

Bei der Verschiebung einer Austenit-Martensit-Grenzfläche muss oft eine innere Reibung überwunden werden, was einen weiteren Energiebeitrag erfordert. Im Gegensatz zu dem oben besprochenen reversiblen Beitrag, wird diese Energie meist in Form von akustischer Emission wegtransportiert und steht bei der Rückumwandlung nicht mehr zur Verfügung. Ursachen für solche irreversiblen Energiebeiträge sind neben der inneren Reibung bei der Bewegung der Grenzfläche auch plastische Akkomodation von Form- und Volumenänderung, wobei letztere bei idealer thermoelastischer Martensitbildung nicht auftreten sollte.

Berücksichtigt man also, dass die zusätzlichen reversiblen und irreversiblen energetischen Beiträge als Differenz der freien Energien aufgebracht werden müssen, so lässt sich das thermodynamische Gleichgewicht für die Austenit \rightarrow Martensit Umwandlung schreiben als

$$-\Delta G_{ch}^{A \rightarrow M} + \Delta G_{rev}^{A \rightarrow M} + E_{irr}^{A \rightarrow M} = 0 \quad (2.7)$$

Dabei sind alle Größen positiv und eine Energieabgabe des Systems wird durch ein explizites negatives Vorzeichen charakterisiert, während bei Energieaufnahmen ein positives Vorzeichen benutzt wird.

Für die Martensit \rightarrow Austenit Umwandlung gelten die Gleichungen

$$\Delta G_{ch}^{M \rightarrow A} - \Delta G_{rev}^{M \rightarrow A} + E_{irr}^{M \rightarrow A} = 0 \quad \text{für } T < T_0 \quad (2.8a)$$

$$-\Delta G_{ch}^{M \rightarrow A} - \Delta G_{rev}^{M \rightarrow A} + E_{irr}^{M \rightarrow A} = 0 \quad \text{für } T > T_0 \quad (2.8b)$$

Bei Temperaturen unterhalb T_0 ist der Beitrag der chemischen Energie positiv, hier sind es also allein die reversibel gespeicherten Energieanteile, die die Rücktransformation antreiben. Erst bei höheren Temperaturen ($T > T_0$) wird auch der Beitrag der chemischen Energie negativ und unterstützt die Rücktransformation.

Man erkennt, dass die reversibel gespeicherten Anteile sowohl die Martensit-Temperatur als auch die Austenit-Temperatur nach unten verschieben, während die irreversiblen Anteile für Hysterese-Effekt verantwortlich sind. So kommt es zu einer asymmetrischen Verteilung von Martensit- und Austenit-Temperatur um T_0 (siehe Abb. 2.16).

Der Grad der Verschiebung hängt dabei natürlich von der Größe der Transformationsverzerrung ε_T ab. Je größer sie ist, desto größer werden auch insbesondere die elastischen Verzerrungen und damit die reversiblen Anteile.

Bei den Gleichungen 2.7 und 2.8 ist zu beachten, dass sie nur ein lokales Gleichgewicht in der Umgebung einer Transformationsfront beschreiben. Obwohl die chemischen Anteile der freien Energie homogen durch eine homogene Probe sind, sind durch vorhandene Defekte und insbesondere durch Verspannungen durch schon vorhandene Martensit-Kristalle sowohl die reversiblen wie auch die irreversiblen Energieanteile im allgemeinen stark inhomogen. Unterschiedliche Bereiche einer Probe transformieren lokal also bei unterschiedlichen Temperaturen. Das führt dazu, dass die Übergangtemperaturen global betrachtet nicht mehr scharf

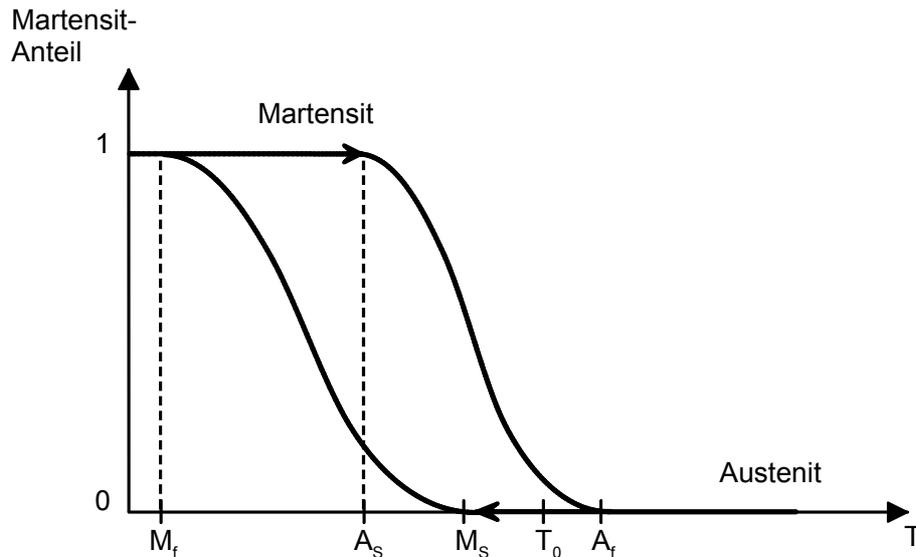


Abb. 2.17 Schematische Darstellung der Verteilung der relevanten Temperaturen und des Martensitgehalts.

bei einer bestimmten Temperatur M bzw. A liegen wie in Abb. 2.16, sondern über einen Temperaturbereich zwischen M_s und M_f bzw. A_s und A_f verteilt sind (Abb. 2.17).

In Ausnahmesituationen ist allerdings auch eine stufenförmige Änderung des Martensitgehalts erreichbar. Betrachtet man einen sehr sauberen Einkristall, der inhomogen gekühlt bzw. geheizt wird, und sorgt man dafür, dass die Nukleation an einer freien Ecke der Probe einsetzt, so dass keine Verzerrung der umgebenden Matrix vorkommt, dann kann man eine einzige Transformationsfront erhalten, die bei einer festen Temperatur durch die gesamte Probe wandert [22]. Im allgemeinen Fall sorgen aber Defekte für die Ausbildung mehrerer Transformationsfronten an unterschiedlichen Stellen in einer Probe.

Bei einer Temperatur T_2 während der Umwandlung findet ein neu wachsender Martensit-Kristall eine Matrix vor, die durch bereits vorhandene Martensit-Kristalle stärker verzerrt ist, als das ein Martensit-Kristall vorfindet der bereits bei einer höheren Temperatur T_1 gewachsen ist. Zur weiteren Deformation der Matrix beim Wachstum ist so ein höherer Energiebetrag nötig. Dieser im Laufe der Transformation anwachsende reversibel gespeicherte Beitrag, der den Fortgang der Umformung erschwert, wird vorwiegend für die Trennung von M_s und M_f verantwortlich gemacht [23].

Die irreversiblen Beiträge kommen wie schon erwähnt durch innere Reibung und plastische Akkommodation zustande. Die Rolle von Versetzungen ist dabei wichtig aber auch vielfältig. Zu einen entstehen Versetzungen bei der plastischen Akkommodation der Transformationsverzerrung, die in realen Systemen durchaus vorkommt, zum anderen erhöhen sie als Hindernisse, die die Austenit-Matrix verspannen, bei der Bewegung einer Transformationsfront die innere Reibung. Nach der Rücktransformation können lokale Verspannungen den Martensit an einigen Stellen der Probe stabilisieren, so dass er auch oberhalb von A_f er-

halten bleibt. Im nächsten Zyklus stellt dann dieser erhaltene Martensit ein zusätzliches Hindernis dar. Schließlich erhöhen die Versetzungen durch die Verspannung des Materials auch die reversibel gespeicherten Energiebeiträge.

Wichtig ist die Unterscheidung zwischen den irreversiblen Anteilen der Entropie S_{irr} und der Energie E_{irr} . Bei einer thermoelastischen martensitischen Umwandlung, bei der sich die Probe nach einem vollständigen Zyklus wieder in dem selben Zustand befindet, ist $S_{irr} = 0$. Dabei kann aber $E_{irr} \neq 0$ sein, wenn dieser Energiebetrag nicht (lokal) in Wärme umgewandelt wird. Ist $S_{irr} \neq 0$, so bedeutet das, dass sich die Probe, meist durch die Entstehung von Versetzungen bei einer plastischen Teilakkommodation, verändert hat und die Martensitbildung nicht vollständig thermoelastisch ist.

Aus den obigen Energiebetrachtungen sieht man, dass $M_S < T_0$ ist. Für die Lage von A_f bezüglich T_0 kommt es darauf an, wie groß die einzelnen energetischen Beiträge sind. Nimmt man an, dass die reversiblen Beiträge schon bei M_S wirksam sind und so also die Nukleation des Martensits behindern und vernachlässigt man die irreversiblen Beiträge, dann ergibt sich $A_f < T_0$ [24]. Sind dagegen keine reversiblen Beiträge wirksam, sondern nur irreversible, und sind diese bei der Hin- wie auch der Rückumwandlung gleich, so sind M_S und A_f symmetrisch um T_0 [25]. Für die experimentell nicht direkt zugängliche Größe T_0 , die aber für thermodynamische Berechnungen wichtig ist, gilt dann

$$T_0 = (M_S + A_f)/2 \quad (2.9)$$

Im allgemeinen Fall liegt T_0 zwischen beiden Extremfällen, meist gilt aber $M_S < T_0 < A_f$, wenn auch dichter bei A_f . Man beachte aber, dass wenn die elastisch gespeicherte Energie den Reibungsbeitrag weit übersteigt, auch $T_0 > A_f$ möglich ist.

Kalorimetrische Messungen

Die Wärmemenge Q , die bei kalorimetrischen Messungen gewonnen wird, ist nicht genau gleich der latenten Wärme H_{ch} der Umwandlung. Vielmehr müssen hier wieder die reversiblen und irreversiblen energetischen Beiträge H_{rev} bzw. E_{irr} berücksichtigt werden. Für die gemessene Wärme bei der Martensit- bzw. Austenitbildung gilt

$$-Q^{A \rightarrow M} = -\Delta H_{ch}^{A \rightarrow M} + \Delta H_{rev}^{A \rightarrow M} + E_{irr}^{A \rightarrow M} \quad (2.10)$$

$$Q^{M \rightarrow A} = \Delta H_{ch}^{M \rightarrow A} - \Delta H_{rev}^{M \rightarrow A} + E_{irr}^{M \rightarrow A} \quad (2.11)$$

Da die reversiblen Beiträge bei der Hin-Umwandlung aufgebracht werden müssen und bei der Rück-Umwandlung wieder frei werden, ist betragsmäßig $Q^{M \rightarrow A} > Q^{A \rightarrow M}$. Eine sehr vollständige Analyse von kalorimetrischen Messungen für thermoelastische martensitische Phasenumwandlungen findet man in [26,27]. Unter der Voraussetzung, dass die Wärmekapazitäten C_A und C_M im Austenit und Martensit gleich sind, kann man alle relevanten Größen aus den Messdaten berechnen. Da das System aber gerade in den ersten Zyklen nicht vollständig thermoelastisch ist, gibt es hier auch einen irreversiblen Beitrag zur Entropie S_{irr} ,

der mit berücksichtigt werden muss. Die Erweiterung des Gleichungssystems findet sich in [28] und es ergibt sich

$$-\Delta S^{A \rightarrow M} = \int_{M_S}^{M_f} \frac{-dQ^{A \rightarrow M}}{T} \quad \Delta S^{M \rightarrow A} = \int_{A_S}^{A_f} \frac{dQ^{M \rightarrow A}}{T} \quad (2.12a)$$

$$S_{irr} = \oint \frac{dQ}{T} = -\Delta S^{A \rightarrow M} + \Delta S^{M \rightarrow A} \quad (2.12b)$$

$$\Delta S = -(\Delta S^{A \rightarrow M} - 1/2 S_{irr}) = \Delta S^{M \rightarrow A} - 1/2 S_{irr} \quad (2.12c)$$

$$-\Delta H_{ch}^{A \rightarrow M}(T_0) = \Delta H_{ch}^{M \rightarrow A}(T_0) = T_0 \cdot \left(\int_{M_S}^{M_f} \frac{-dQ^{A \rightarrow M}}{T} + 1/2 S_{irr} \right) = T_0 \cdot \Delta S \quad (2.12d)$$

$$E_{irr}^{A \rightarrow M} = E_{irr}^{M \rightarrow A} = 1/2 (Q^{M \rightarrow A} - Q^{A \rightarrow M}) \quad (2.12e)$$

$$\Delta H_{rev}^{A \rightarrow M} = -\Delta H_{rev}^{M \rightarrow A} = \Delta H_{chem}^{A \rightarrow M} - Q^{A \rightarrow M} - E_{irr}^{A \rightarrow M} \quad (2.12f)$$

Die beiden Beiträge $E_{irr}^{A \rightarrow M}$ und $E_{irr}^{M \rightarrow A}$ sowie $S_{irr}^{A \rightarrow M}$ und $S_{irr}^{M \rightarrow A}$ lassen sich nicht trennen, man kann aber wegen des thermoelastischen Charakters der Phasenumwandlung annehmen, dass beide Beträge etwa gleich groß sind [26]. ΔS ist hierbei der reversible Anteil der Entropie. Eine weitere unbekannte Größe ist die Gleichgewichtstemperatur T_0 . Hier wird oft die Abschätzung $T_0 = (M_S + A_f)/2$ aus Gleichung 2.9 benutzt. In einer neueren Arbeit [28] zeigte sich jedoch, dass A_f selbst eine bessere Approximation für T_0 ist.

Wegen der großen Unsicherheit in T_0 ergibt sich als Folge ebenso eine große Unsicherheit bei der Berechnung der latenten Wärme H_{ch} . Besonders kritisch ist dann die Bestimmung des (recht kleinen) reversibel gespeicherten Anteils der Energie H_{rev} als Differenz der verhältnismäßig großen Beträge H_{ch} und Q . Auch die Bestimmung der irreversiblen Anteile der Entropie und Energie S_{irr} und E_{irr} aus einem vollständigen Zyklus hängt von den genauen Parametern der Auswertung ab, wenn die irreversiblen Anteile S_{irr} bzw. E_{irr} klein gegen die gesamten Änderungen ΔS bzw. ΔQ sind.

Die relativ kleinen Anteile H_{rev} und E_{irr} lassen sich aber aus den Übergangstemperaturen bestimmen, wenn man die gesamte Entropieänderung ΔS kennt und annimmt, dass die beiden irreversiblen Energien $E_{irr}^{A \rightarrow M}$ und $E_{irr}^{M \rightarrow A}$ gleich sind [23]. Es ergibt sich

$$\Delta H_{rev}^+ = (M_S - M_f) \cdot \Delta S \quad (2.13)$$

$$\Delta E_{irr} = (T^{M \rightarrow A} - T^{A \rightarrow M}) \cdot \Delta S \quad (2.14)$$

Die Temperaturen $T^{M \rightarrow A}$ und $T^{A \rightarrow M}$ sind die Umwandlungstemperaturen bei der Vorwärts- bzw. Rückwärts-Transformation, die dem selben Martensit-Gehalt entsprechen. ΔH_{rev}^+ ist nicht der gesamte Anteil der reversibel gespeicherten Energie ΔH_{rev} . Diese teilt sich auf in einen Anteil, der für die Nukleation des Martensits nötig ist ΔH_{rev}^0 und einen weiteren, der den Fortgang der Umwandlung beschreibt. Nur dieser zweite Anteil ΔH_{rev}^+ lässt sich aus den Übergangstemperaturen bestimmen.

Interessant ist noch die Entropie S . Als extensive Größe wächst sie proportional mit dem Fortschritt der Umwandlung. Unter der Voraussetzung dass bei genügend tiefen Temperaturen die Probe vollständig umwandelt, kann Gleichung 2.12 also dazu benutzt werden den Martensitanteil während des Phasenübergangs zu bestimmen.

2.4 Physikalischer Ursprung des martensitischen Phasenübergangs

Die elastischen Konstanten von NiTi

Messungen der einkristallinen elastischen Konstanten im NiTi-System zeigen ein Aufweichen von C_{44} und C' beim Abkühlen mit Annäherung an die Phasenübergangstemperatur [29,30,31]. Zunächst soll hier nur die Bedeutung des Weichwerdens der elastischen Konstante $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ untersucht werden. Gegen Ende dieses Abschnitts wird dann der zusätzliche Einfluss von C_{44} diskutiert.

Zunächst wird angenommen der Phasenübergang der kubischen Austenit-Phase in die orthorhombische B19-Phase (ähnlich wie es z.B. bei NiTiCu zu beobachten ist), lässt sich durch eine homogene (nicht wechselseitige wie in Abb. 2.10) Verschiebung der (110)-Ebenen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung beschreiben. Diese Art von Phasenübergang findet man bei vielen Materialien, die martensitische Phasenübergänge in unterschiedliche Endkonfigurationen zeigen. Die Martensitbildung lässt sich in solchen Fällen mit einer Theorie von Zener [32] erklären. Danach wird der Widerstand gegen eine (110)- $[1\bar{1}0]$ -Scherung, dem die elastischen Konstante C' entspricht, bei Metallen mit einem bcc-Gitter in einem Kugelmodell sehr klein und lässt so eine Verschiebung der dichtgepackten (110)-Ebenen zu.

Das Verhalten der elastischen Konstanten kann man mit einem einfachen Ansatz beschreiben, indem man die freie Energie F in Abhängigkeit von der Verzerrung ε als Landau-Entwicklung schreibt [33,34] (Verzerrung ist Ordnungsparameter, man spricht dann von ferroelastischer Transformation). Die Richtung der Verzerrung sei die Verschiebung der (110)-Ebenen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Für einen Phasenübergang erster Ordnung erhält man im eindimensionalen Fall in einfachster Form

$$F = F_0 + a(T - T_C) \frac{\varepsilon^2}{2} - b \frac{\varepsilon^4}{4} + c \frac{\varepsilon^6}{6} \quad (2.15)$$

Der Ordnungsparameter ist die Gitterverzerrung ε , T_C eine kritische Temperatur und die a , b und c sind Entwicklungskoeffizienten, die alle positiv sind und als nur schwach temperatur-

abhängig angenommen werden. Für festes a , b und c verhält sich die freie Energie in Abhängigkeit von der Temperatur wie in Abb. 2.18 dargestellt. Dabei ist $F_0 = 0$ ohne Beschränkung der Allgemeinheit festgelegt worden. Man sieht, dass für hohe Temperaturen nur das energetische Minimum in der Mitte vorliegt. Mit sinkender Temperatur werden die beiden symmetrischen Seitenminima immer kleiner bis schließlich bei der Temperatur T_0 alle drei Minima den gleichen Wert $F = 0$ annehmen. Bei dieser Temperatur findet ein Phasenübergang von der unverzerrten Austenit-Phase mit $\varepsilon = 0$ zur Martensit-Phase mit $\varepsilon \neq 0$ statt, die dann für noch tiefere Temperaturen die kleinere freie Energie hat. Wie aus Abb. 2.18 zu erkennen ist, verläuft der Phasenübergang diskontinuierlich in ε . Es handelt sich um einen Phasenübergang erster Ordnung.

Um den Einfluss der Parameter des Energiefunktional aus Gleichung 2.15 besser erkennen zu können, kann man die beteiligten Größen reskalieren, indem man schreibt

$$\tilde{F} = F \cdot \frac{c^2}{b^3} \quad \tilde{\varepsilon} = \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{c}{b}} \quad \alpha = a(T - T_0) \cdot \frac{c}{b^2} \quad (2.16)$$

Es ergibt sich dann aus Gleichung 2.15

$$\tilde{F} = \frac{1}{2} \alpha \tilde{\varepsilon}^2 - \frac{1}{4} \tilde{\varepsilon}^4 + \frac{1}{6} \tilde{\varepsilon}^6 \quad (2.17)$$

Gleichung 2.17 enthält nur noch den einen Kontrollparameter α , der das Verhalten des Systems beschreibt. Da die Reskalierung aus Gleichung 2.16 nur durch Multiplikation mit den konstanten Faktoren b und c erfolgt, ändert sich dadurch nichts am temperaturabhängigen Verhalten. Die Bedingung, dass die Austenit- und Martensit-Minima den selben Wert haben, ergibt sich durch Analyse der Nullstellen von Gleichung 2.17. Sie ist erfüllt für

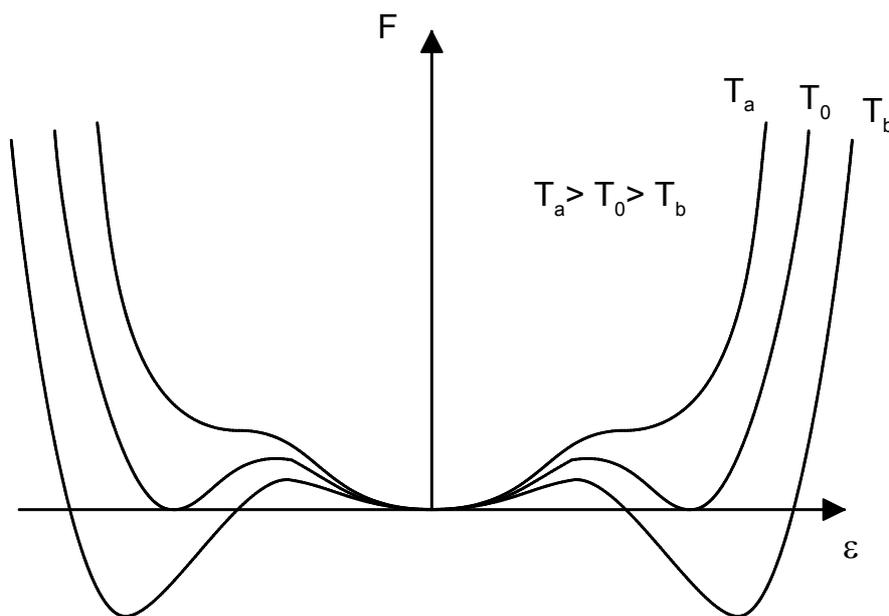


Abb. 2.18 Abhängigkeit der Landau-Energie von der Temperatur.

$$\alpha = \frac{3}{16} \quad (2.18)$$

Der Wert für T_0 , bei dem die freie Energie in beiden Phasen gleich ist (vergleiche Abb. 2.16) lässt sich daraus bestimmen zu

$$T_0 = T_c + \frac{3}{16} \frac{b^2}{ac} \quad (2.19)$$

Die Position der drei (teilweise metastabilen) Minima erhält man ebenfalls zu

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = 0 \Rightarrow \varepsilon_{(0)} = 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon_{(\pm)} = \pm \sqrt{\frac{1}{2} \frac{b}{c} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{b}{c}\right)^2 - \frac{a}{c} (T - T_0)}} \quad (2.20)$$

Die isothermen elastischen Konstanten sind die zweiten Ableitungen der freien Energie nach den Verzerrungen, entsprechen also der Krümmung der Kurve in den Gleichgewichtsmi-
nima. Für die mit der vorliegenden Verzerrung (Verschiebung der (110)-Ebenen in $[1\bar{1}0]$ -
Richtung) verbundene elastische Konstante (in diesem Fall C') gilt dann:

$$C' = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = 0} = a(T - T_0) - 3b\varepsilon_{(0)/(\pm)}^2 + 5c\varepsilon_{(0)/(\pm)}^4 \quad (2.21)$$

Abb. 2.19 a) und b) zeigen das Verhalten der Gleichgewichtsverzerrungen $\varepsilon_{(0)}$ bzw. $\varepsilon_{(\pm)}$ im Austenit und im Martensit und der elastischen Konstanten C' in Abhängigkeit von der Temperatur. Abb. 2.19 a) zeigt deutlich das diskontinuierliche Verhalten der Gitterverzerrung ε , das so auch in Neutronenstreuexperimenten beobachtet werden konnte [35]. Das in Abb. 2.19 b) erkennbare Aufweichen der elastischen Konstante C' , konnte ebenfalls experimentell beobachtet werden [31], wegen des nicht-homogenen Charakters der martensitischen Umwandlung, die eine quasi-polykristalline Endphase erzeugt, kann die entsprech-

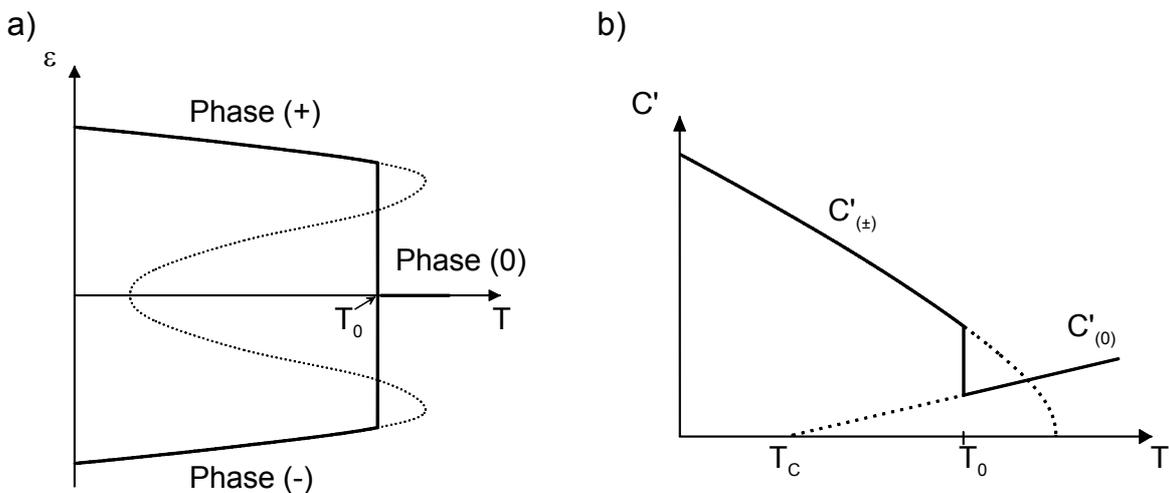


Abb. 2.19 Gitterverzerrung und elastische Konstante nach der Landau-Theorie für einen Phasenübergang erster Ordnung bei T_0 .

ende einkristalline Mode nicht bis unter die Umwandlungstemperatur verfolgt werden. Messungen an polykristallinen Proben, die einen gemittelten Wert der elastischen Konstante über alle Moden liefert (siehe Kapitel 3.1), zeigen aber einen sehr ausgeprägten Sprung in den transversalen Moden.

Bei NiTi findet man, anders als für NiTiCu [36], nicht nur ein Weichwerden der elastischen Konstante C' oberhalb des Phasenübergangs, sondern auch ein Aufweichen der elastische Konstante C_{44} . Die elastische Konstante C_{44} ist ursprünglich definiert als Widerstand gegen eine Scherung der (001)-Ebenen in [100]-Richtung (siehe Kapitel 3.1). In kubischen Kristallen ist sie aber auch zu verstehen als Widerstand gegen eine Scherung der (001)-Ebenen in [110]-Richtung. Das Aufweichen von C' zusammen mit C_{44} wird als Ursache dafür angesehen [37], dass NiTi im Gegensatz zu NiTiCu nicht in die orthorhombische B19, sondern in die monokline B19' Phase umwandelt (siehe Abb. 2.10).

Solche Effekte, wie das Weichwerden einer weiteren elastischen Konstante kann der oben gewählte Ansatz für die Landau freie Energie natürlich nicht erklären. Das zeigt deutlich, dass es sich hier um einen stark vereinfachten Ansatz handelt. Um eine realitätsnahe Beschreibung des Systems zu erhalten muss die volle Symmetrie der kubischen Austenit-Phase und der monoklinen Martensit-Phase berücksichtigt werden [38,39]. Auch müsste die Kopplung der Verzerrung ε an den komplizierteren Ordnungsparameter η durch einen Kopplungsterm explizit berücksichtigt werden. Da hier aber keine quantitativen Ergebnisse erzielt werden sollen, reicht es für das Verständnis der Vorgänge das bedeutend weniger komplexe eindimensionale Modell zu untersuchen. Die qualitativen Ergebnisse bleiben dabei gültig.

Betrachtet man die Gleichungen 2.15 bis 2.21, so sieht man, dass das Verhalten des Materials, insbesondere am Übergangspunkt, stark von den anharmonischen Beiträgen, charakterisiert durch die Parameter b und c , bestimmt wird. Bei den elastischen Konstanten erwartet man daher einen großen Wert für die elastischen Konstanten dritter Ordnung.

Phononische Eigenschaften von NiTi

Betrachtet man Abb. 2.10, so sieht man, dass der martensitische Phasenübergang im NiTi-System nicht durch eine einfache Scherung von (110)-Ebenen zustande kommt. Vielmehr ereignet sich eine abwechselnde gegenläufige Scherung von (110)-Ebenen (Shuffle-Mode). Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, dass auch bei kurzwelligen Phononen Anomalien zu finden sind.

Abb. 2.20 a) zeigt das Phononen-Spektrum für den $[\zeta\zeta 0]$ TA₂-Phononen-Ast in NiTiFe [40]. Abb. 2.20 b) zeigt den selben Ast für NiTiCu [41]. Man findet in beiden Systemen einen Dip in der Dispersionskurve bei $q = \frac{1}{2} \cdot 2\pi/a$. Bei NiTiFe (bzw. NiTi) ist noch ein zusätzlichen Dip bei $q = \frac{1}{3} \cdot 2\pi/a$ vorhanden. Für langwellige Phononen ergibt sich im Grenzfall $q \rightarrow 0$ die elastische Konstante C' als Steigung der Dispersionskurve von diesem Phononen-Ast. Ebenso entspricht die Steigung des anderen transversalen akustischen Phononen-Astes TA₁ der elastischen Konstante C_{44} . Beide Äste zeigen im Zentrum der Brillouin-

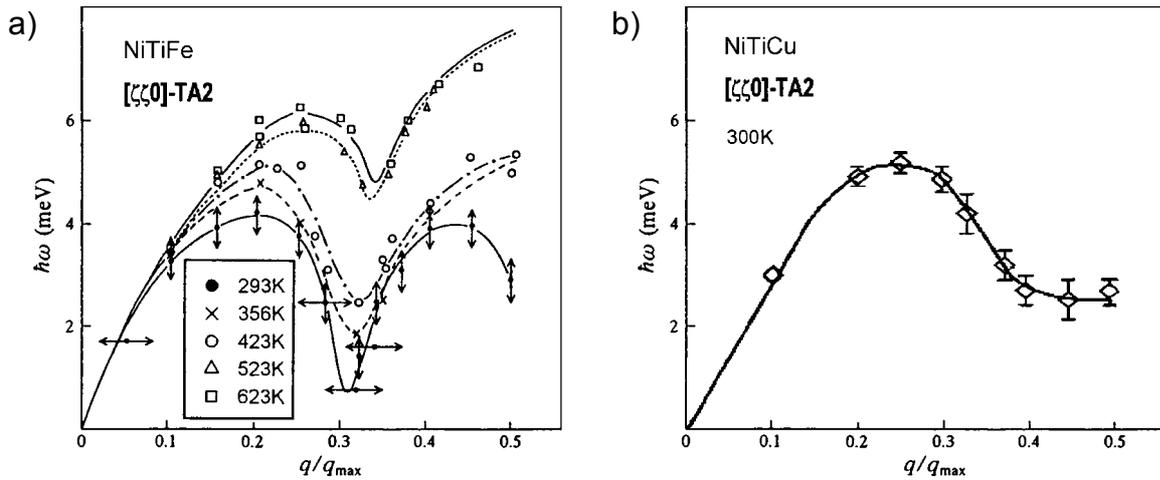


Abb. 2.20 Phononen-Dispersionskurven von a) NiTiFe und b) NiTiCu.

Zone einen ungewöhnlich flachen Verlauf [42], was in Übereinstimmung mit den weichen elastischen Konstanten C' und C_{44} ist.

NiTiFe zeigt mit sinkender Temperatur zunächst einen Übergang in die R-Phase und erst ca. 30 K tiefer den Übergang in die B19'-Phase. Es verhält sich wie reines NiTi, nur mit dem Unterschied, dass der R-Phasenübergang in jeden Fall deutlich vom martensitischen Übergang getrennt ist und so besser untersucht werden kann. NiTiCu dagegen zeigt keine R-Phasen Umwandlung sondern nur den Übergang in die B19-Phase. Betrachtet man Abb. 2.20, so ist leicht zu sehen, dass der Phasenübergang zur B19-Struktur durch Kondensation der TA₂-Mode mit $q = \frac{1}{2} \cdot 2\pi/a$ zustande kommen kann (sog. Shuffle-Mode) (vergl. Abb. 2.10). Diese Anti-Scherung der dichtgepackten (110)-Ebenen entspricht einer moderneren Version von Zeners Theorie des martensitischen Phasenübergangs [32]. Ebenso führt die Kondensation der TA₂-Mode mit $q = \frac{1}{3} \cdot 2\pi/a$ zu Bildung der R-Phase [43].

Den Effekt, dass ein Phasenübergang durch Kondensation einer Soft-Mode ausgelöst wird, findet man bei Phasenübergängen zweiter Ordnung [44]. Bei solchen Systemen ist der einfachste eindimensionale Ansatz für die Landau-Energie

$$F = F_0 + a(T - T_c) \frac{\eta^2}{2} + b \frac{\eta^4}{4} \quad (2.22)$$

wobei der Ordnungsparameter η die atomare Versetzung der softenden Schwingungsmode ist, die die Ausgangsphase in die Endphase transformiert [45]

$$\eta = |A(x) \cdot \exp(i\phi(x))| \quad (2.23)$$

Man kann nun zeigen [46], dass man für kleine Versetzungen den Koeffizienten vor η^2 als effektive Federkonstante D^* der betreffenden Schwingung verstehen kann. Mit einer ‚effektiven Masse‘ m^* lässt sich dann schreiben

$$m^* \omega_0^2 = a(T - T_C) \quad (2.24)$$

Dabei ist ω_0 die Frequenz der Soft-Mode. Nähert sich die Temperatur T von oben T_C , dann wird zum einen wie zu beobachten ω_0 immer kleiner, gleichzeitig wird aber auch die effektive Federkonstante D^* immer kleiner. Die rüctreibende Kraft gegen die Verzerrung η verschwindet für $T \rightarrow T_C$ und das Gitter wird auf eine dynamische Art und Weise instabil.

Aus Abb. 2.20 kann man sehen, dass die TA_2 -Mode im NiTi-System weder für $q = \frac{1}{2} \cdot 2\pi/a$ noch für $q = \frac{1}{3} \cdot 2\pi/a$ bis auf $\omega = 0$ absinkt. Um zu erklären, warum die Austenit-Phase dennoch instabil wird, wählt man einen Landau-Ansatz für die freie Energie, der sowohl die kurzwellige weiche Phononenmode wie auch die Zener-Mode als langwelligen Grenzfall mit $q \rightarrow 0$ als Ordnungsparameter und einen geeigneten Kopplungsterm enthält [47, 48]. Man findet analog zu Gleichung 2.18, dass der Phasenübergang in den martensitischen Zustand mit der kleineren freien Energie stattfindet, wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{3}{16} \geq \frac{m_\eta \omega_\eta^2 \gamma}{\left(\beta - \frac{2d^2}{C'}\right)^2} \quad (2.25)$$

Dabei ist ω_η die Frequenz der Soft-Mode β und γ die Koeffizienten der anharmonischen Beiträge der freien Energie (mit $\beta < 0$), C' die elastische Konstante der Zener-Mode und d der Kopplungsparameter. Man erkennt, dass Gleichung 2.25 nicht nur dadurch erfüllt werden kann, dass ω_η gegen null geht. Bei unvollständigem Phononensoften $\omega_\eta \neq 0$ kann die Bedingung auch erfüllt sein, wenn C' klein genug wird. Bei solch einem Phasenübergang erster Ordnung muss das Gitter also nicht dynamisch instabil werden, es wird vielmehr durch die anharmonischen Beiträge thermodynamisch instabil.

Die Rolle der Entropie bei der martensitischen Umwandlung

Der Grund für die großen anharmonischen Terme in der Landau-Entwicklung liegt, wie in Kapitel 2.3 diskutiert, in der großen Entropie des austenitischen Zustands, die ihrerseits vorwiegend aus phononischen Beiträgen besteht. Die Phononen-Dispersionskurven im austenitischen Zustand von NiTi sind im ganzen Ast flach und die beobachteten Anomalien breit. Die daraus resultierenden kleinen rüctreibenden Kräfte erlauben große Schwingungsamplituden der entsprechenden Phononen-Moden mit großer Dämpfung. Da gleichzeitig die Phononenenergien sehr klein sind, können diese Moden leicht angeregt werden, was zu einer großen Schwingungsentropie führt. Der Effekt einer weichen Schwingungsmode auf die Entropie kann qualitativ verstanden werden, wenn man die freie Energie F eines einzelnen klassischen harmonischen Oszillators mit der Schwingungsfrequenz ω betrachtet:

$$F = -k_B T \cdot \ln\left(\frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega}\right) \quad (2.26)$$

Eine kleinere Schwingungsfrequenz ω hat also auch eine Abnahme der freien Energie zur Folge. Da die innere Energie $U = k_B T$ unabhängig von der Frequenz ist, führt die Abnahme der Schwingungsfrequenz ω auf eine Zunahme der Entropie S :

$$S = k_B \cdot \left(1 + \ln \left(\frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega} \right) \right) \quad (2.27)$$

Modellrechnungen [49,50], bei denen eine unterschiedliche Kopplungsstärke zwischen den Partikeln in den unterschiedlichen Phasen zugelassen wird, zeigen in der Tieftemperatur-Phase durch die vergrößerte Kopplung eine energetisch höhere und steilere Phononen-Dispersionskurve als in der Hochtemperatur-Phase. Die so steiferen Phononen führen dazu, dass die Entropie in diesem Zustand verkleinert wird. Es sind also eher die kurzwelligen Moden, die den Martensit stabilisieren als die langwelligen wie bei Zener [32].

Bei einem martensitischen Phasenübergang, bei dem die beteiligten Phasen deutlich unterschiedliche Phononen-Dispersionsrelationen haben, wird also die Hochtemperaturphase durch die Entropie, die mit den niederenergetischen Phononen verknüpft ist, stabilisiert.

Der bisher diskutierte phononische Anteil der Entropie ist natürlich nicht der einzige Beitrag. Messungen an Zr bzw. Ti haben aber gezeigt, dass 65% bzw. 70% der Entropie, die nötig ist um die Hochtemperatur bcc-Phase zu stabilisieren von niederenergetischen Phononen stammt [51,52,53], während der Rest elektronischen Ursprungs ist. Anharmonische Beiträge zur Entropie spielen dabei keine Rolle [54]. Untersuchungen an Formgedächtnis-Legierungen auf Kupferbasis zeigten nur einen Anteil von 7% des elektronischen Beitrags zur Entropie, wobei dieser gerade das umgekehrte Vorzeichen hat, so dass er noch durch den phononischen Anteil ausgeglichen werden muss [55]. Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass auch bei NiTi der wesentliche Anteil der Entropie aus dem phononischen Beitrag stammt.

Da der Dip in der Phononen-Dispersion nicht allein für das Auftreten einer bestimmten Phase entscheidend ist, sondern dabei auch die Anharmonizitäten, die ihrerseits zum großen Teil durch die Entropie bestimmt sind, eine entscheidende Rolle spielen, ist zu verstehen warum bei NiTi die R-Phase trotz des ausgeprägten weichen Phonons im TA_2 -Ast bei $q = \frac{1}{3} \cdot 2\pi/a$ nicht zwangsläufig auftritt. Die Dispersions-Relation liefert hier also nur Auskunft über mögliche Transformations-Kandidaten.

Nach einem Modell auf der Basis von Bandstrukturberechnungen [56,57] kann der Dip in der Phononen-Dispersion verstanden werden als Kopplung der Phononen an einen Nesting-Effekt der Fermi-Fläche. Das Nesting zusammen mit einer sehr starken Elektron-Phonon-Kopplung sind die Ursache der beobachteten Phononen-Anomalie. Die ausgeprägte Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der phononischen und elastischen Eigenschaften lässt sich in diesem Rahmen durch das Ausschmieren bzw. Verschieben der Fermi-Fläche verstehen.

Mehrstufige Phasenübergänge

Bei der bisherigen Betrachtung wurde nur der direkte Übergang von Austenit in den Martensit und zurück betrachtet. Bei NiTi-Legierungen ist aber bekannt, dass der Übergang bei Vorhandensein von Ausscheidungen oder nach plastischer Deformation auch über eine Zwischenstufe, die sogenannte R-Phase verlaufen kann.

Um auf einer thermodynamischen Grundlage zu verstehen, warum der Übergang unter manchen Bedingungen direkt und unter anderen Bedingungen über eine Zwischenstufe verläuft, nimmt man als einfache Näherung an, dass die freie Energie $F = U - TS$ über der Temperatur T eine Gerade ist. Wenn die innere Energie U nur sehr schwach temperaturabhängig ist, dann gibt die Entropie S die Steigung der Geraden an.

Um eine Aussage über die Änderung der Entropie S zu erhalten betrachte man noch einmal die Landau-Entwicklung aus Gleichung 2.15

$$F = F_0 + a(T - T_C) \frac{\varepsilon^2}{2} - b \frac{\varepsilon^4}{4} + c \frac{\varepsilon^6}{6} \quad (2.28)$$

Für die Entropieänderung ΔS findet man dann leicht

$$\Delta S = -\Delta \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \bigg|_{\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = 0} = -a \cdot \varepsilon_T^2 \quad (2.29)$$

Dabei ist ε_T die Transformationsverzerrung durch den Phasenübergang. Man erkennt, dass der Hauptanteil der Entropie aus dem harmonischen Beitrag der Landau-Entwicklung stammt. Würde man z.B. eine Temperaturabhängigkeit der Parameter b und c zulassen, würde sich auch ein anharmonischer Beitrag zur Entropie ergeben. Für die Formgedächtnis-Legierungen auf Kupferbasis wurde versucht den anharmonischen vom harmonischen Beitrag zur phononischen Entropie zu trennen [55]. Das Ergebnis war, dass der anharmonische Anteil nur ca. 10% der gesamten Entropie ausmacht.

Aus Gleichung 2.29 ist zu erkennen, dass ein martensitischer Phasenübergang mit einer Gitterverzerrung ε_T immer zu einer Erniedrigung der Entropie führt. Außerdem sieht man, dass die Entropieabnahme, und damit die Änderung der Steigung im F - T -Diagramm, umso größer wird, je größer die Transformationsverzerrung ist ε_T . Ruft man sich in Erinnerung, dass ε_T für die Austenit→R-Phasen - Umwandlung ca. 1% beträgt, während ε_T für die Austenit→Martensit - Umwandlung ca. 10% ist, dann bedeutet das, dass die Steigung für die R-Phase dichter an der des Austenits liegt, als das für den Martensit der Fall ist (Abb. 2.21).

Im lösungsgeglühten Zustand (Abb. 2.21 a) liegt also der bekannte Fall vor, dass für Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur $T_0(A \rightarrow M)$ der Austenit die kleinere freie Energie hat, während das unterhalb $T_0(A \rightarrow M)$ für den Martensit der Fall ist (Abb. 2.16). Die R-Phase hat eine für alle Temperaturen höhere freie Energie, tritt also bei dem Umwandlungsprozess nicht auf.

Betrachtet man die Situation in dem Fall, dass Ausscheidungen in der NiTi-Matrix vorhanden sind, ändert sich zunächst am chemischen Beitrag zur freien Energie, bis auf eine schwache Konzentrationsänderung, nicht viel. Die Ni_4Ti_3 -Partikel machen aber die martensitische Transformation nicht mit, so dass sich zusätzliche Verspannungen ergeben. Dieser spannungsinduzierte Beitrag zur freien Energie ist proportional zum Quadrat der Transformationsverzerrung ε_T und kann qualitativ geschrieben werden als

$$E = K \cdot \varepsilon_T^2 \quad (2.30)$$

wobei die Konstante K von den elastischen Konstanten und der Verteilung und Größe der Ausscheidungen abhängt.

Um die Situation mit dem lösungsgeglühten Zustand direkt vergleichen zu können, wird der zusätzliche energetische Beitrag dem chemischen Beitrag der freien Energie zu einer effektiven Größe hinzugefügt. Durch den zusätzlichen energetischen Beitrag aus Gleichung 2.30 sind die freien Energien von R-Phase und Martensit gegenüber den Werten im lösungsgeglühten Zustand jetzt nach oben verschoben (Abb. 2.21 b). Da die Transformationsverzerrung ε_T für den Martensit so viel größer ist, als bei der R-Phase, kann die Gerade der freien Energie so weit nach oben verschoben sein, dass in einem mittleren Temperaturbereich die R-Phase auftreten kann. Einen ähnlichen Einfluss hat das Einbringen eines Netzwerks aus Versetzungslinien durch plastische Deformation oder thermisches bzw. mechanisches Zyklieren durch die Umwandlung [31]. Auch hier gibt es einen Widerstand gegen die Transformationsverzerrung und damit eine Erhöhung der benötigten Energie, die umso größer ausfällt, je größer die Transformationsverzerrung ε_T ist.

Betrachtet man die (effektiven) chemischen Beiträge der freien Energie in Abb. 2.21 a) und b), so findet, ähnlich wie in Abb. 2.16 die Phasenübergänge nicht bei den dort markierten Gleichgewichtstemperaturen $T_0(A \rightarrow M)$ bzw. $T_0(A \rightarrow R)$ und $T_0(R \rightarrow M)$ statt, sondern es ist auch hier eine Unterkühlung bzw. Überhitzung notwendig um weitere reversible und

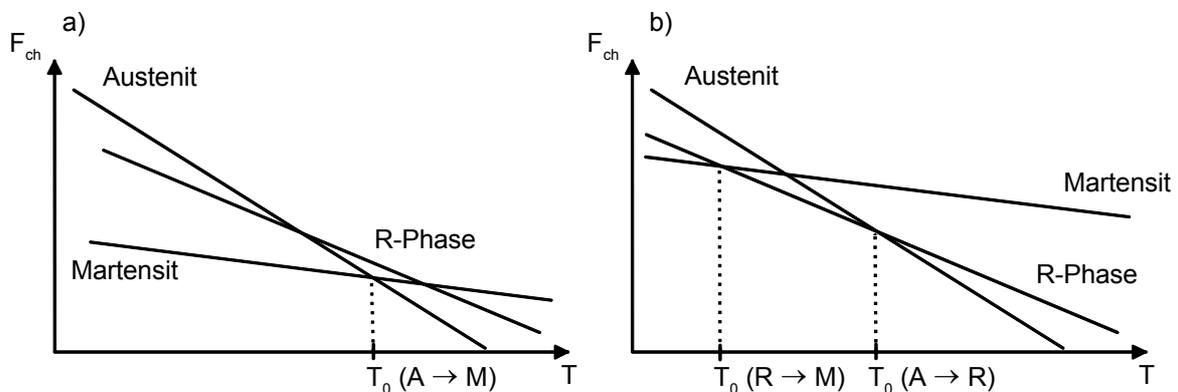


Abb. 2.21 Qualitatives Verhalten der freien Energien von Austenit, R-Phase und Martensit a) im lösungsgeglühten Zustand b) im thermomechanisch behandelten Zustand.

irreversible Beiträge zur freien Energie aufzubringen. Da diese Beiträge mit der Transformationsverzerrung ε_T wachsen, liegen die Umwandlungstemperaturen für die R-Phasenumwandlung dichter an der Gleichgewichtstemperatur T_0 , als das bei der martensitischen Umwandlung der Fall ist. Das führt dazu, dass beim Kühlen R-Phasen- und martensitische Umwandlung getrennt sind, während beim Heizen A_S der martensitischen Umwandlung so weit zu hohen Temperaturen verschoben sein kann, dass hier der Austenit schon wieder energetisch günstiger ist als die R-Phase. So ist zu erklären, dass beim Heizprozess die R-Phase gar nicht oder nur mit einem kleinen Anteil in einem engen Temperaturintervall in der Nähe der Martensit \rightarrow Austenit Umwandlung auftritt.

3 Grundlagen der Elastizitätstheorie

Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse der linearen Elastizitätstheorie vorgestellt werden. Insbesondere soll auf den Zusammenhang von Schallgeschwindigkeit und elastischen Konstanten und deren Messung in den durchgeführten Experimenten eingegangen werden.

3.1 Verzerrungstensor, Spannungstensor und elastische Konstanten

In der linearen Elastizitätstheorie wird der kristalline Festkörper als homogenes anisotropes elastisches Kontinuum betrachtet. Die angelegten Spannungen sind konstant über einer gegebenen Fläche und die resultierenden Verzerrungen sind homogen.

Der Verzerrungstensor

Man betrachtet nun die Verzerrung eines Festkörpers aus einem gegebenen Ausgangszustand in einen Endzustand durch Anlegen einer äußeren Spannung. Dabei kann die Ausgangskonfiguration schon ein verzerrter Zustand sein, der durch Anlegen einer weiteren Spannung entstanden ist. Die Position eines Massenelements im Ausgangszustand sei \vec{X} und im Endzustand \vec{x} . Für eine homogene Verzerrung ist der Zusammenhang zwischen \vec{X} und \vec{x} linear

$$x_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j \quad (3.1)$$

wobei i und j von 1 bis 3 laufen. Die Transformationskoeffizienten α_{ij} sind für homogene Verzerrungen unabhängig von der Position im Kristall. Es erweist sich als nützlich die Deformation des Festkörpers durch den Verschiebungsvektor \vec{u}

$$u_i = x_i - X_i \quad (3.2)$$

zu beschreiben. Man erhält durch Differentiation die Verschiebungsgradienten u_{ij}

$$u_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial X_j} = \alpha_{ij} - \delta_{ij} \quad \text{mit } \delta_{ij} = \text{Kronecker-Symbol} \quad (3.3)$$

die die selben Informationen liefern wie die α_{ij} , aber für die spätere Ableitung der Bewegungsgleichung vorteilhafter sind.

Sowohl die α_{ij} wie auch die u_{ij} enthalten noch Informationen über eine Rotation des gesamten Festkörpers, die aber bei der Betrachtung der Elastizität nicht benötigt werden. Man geht daher über zum Lagrange'schen Verzerrungstensor,

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left(u_{ij} + u_{ji} + \sum_k u_{ki} u_{kj} \right) \quad (3.4)$$

der die Änderung von Abständen bei der Deformation liefert:

$$|\Delta \vec{x}|^2 - |\Delta \vec{X}|^2 = 2 \sum_{ij} \eta_{ij} \Delta X_i \Delta X_j \quad (3.5)$$

Der Tensor η_{ij} ist symmetrisch und geht für kleine Verzerrungen, wenn Terme zweiter Ordnung in \vec{u} vernachlässigt werden können, in den üblichen Euler'schen Verzerrungstensor ε_{ij} über.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji}) \quad (3.6)$$

Dessen Diagonalelemente ε_{ii} beschreiben die relativen Längenänderungen entlang der Koordinatenachsen, während die Nicht-Diagonalelemente ε_{ij} ($i \neq j$) die Winkel zwischen den entsprechenden Achsen im unverzerrten und deformierten Zustand liefern.

Der Spannungstensor

Die Komponenten des Spannungstensors σ_{ij} sind definiert als Kraft pro Flächeneinheit die auf ein Element des Festkörpers wirkt. Der erste Index gibt dabei die Richtung der

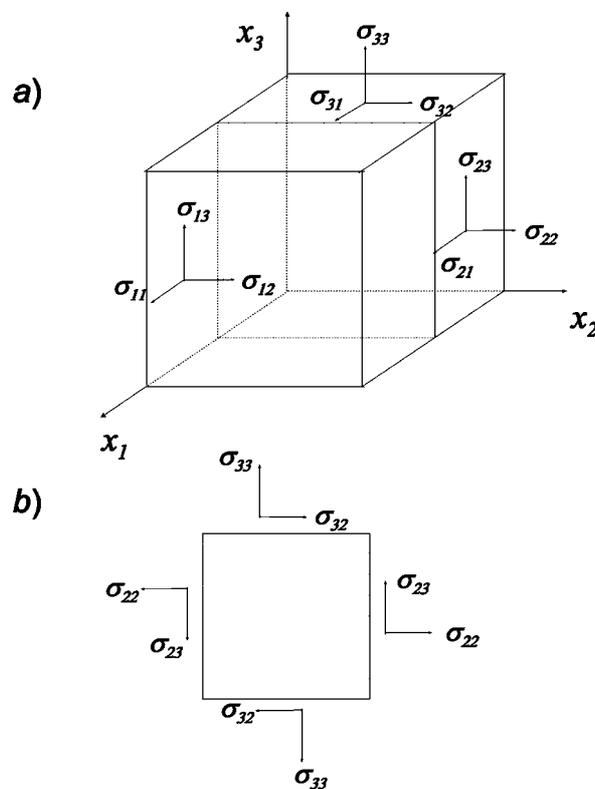


Abb. 3.1 a) Normal- und Scherspannungen an einem kubischen Einheitsvolumen.
b) Spannungen an der $x_2 x_3$ Querschnittsfläche.

Flächennormalen der Fläche an der die Spannung angreift an während der zweite Index die Richtung der Spannung bezeichnet. (Abb.3.1a) Für $i = j$ liefern die Spannungstensor-komponenten die Normalspannungen entlang der Koordinatenachsen, für $i \neq j$ die entsprechenden Schubspannungen. Der Spannungstensor muss ebenso wie der Verzerrungstensor symmetrisch sein, weil sonst resultierende Drehmomente entstehen. Drehungen des gesamten Körpers sollen hier aber nicht betrachtet werden. Wäre z.B. $\sigma_{23} \neq \sigma_{32}$, so gäbe es ein resultierendes Drehmoment bezüglich der x_1 -Achse. (Abb.3.1b)

Spannungs-Dehnungs-Beziehungen

Für den funktionalen Zusammenhang zwischen der an einen Festkörper angelegten Spannung und der auftretenden Deformation, liefert das verallgemeinerte Hook'sche Gesetz eine lineare Beziehung:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \cdot \eta_{kl} \quad (3.7)$$

Sie ist nur gültig im elastischen Bereich, d.h. für kleine Verzerrungen. Die C_{ijkl} bilden einen Tensor 4. Stufe mit $3^4 = 81$ Komponenten, den sogenannten elastischen Konstanten zweiter Ordnung. Abweichungen vom linearen Verhalten des Hook'schen Gesetzes (auch im elastischen Bereich) werden mit elastischen Konstanten höherer Ordnung beschrieben. Wegen der Symmetrie von Spannungs- und Verzerrungstensor kann man die Indices paarweise vertauschen und es gilt:

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jikl} \quad (3.8)$$

Unter Ausnutzung dieser Symmetriebeziehungen können die Doppelindizes ij bzw. kl jeweils zu einem Index zusammengefasst werden. Man kommt dann wie folgt zur Matrixschreibweise in Voigt'scher Notation

Index in Tensorschreibweise	11	22	33	23,32	13,31	12,21
Index in Matrixschreibweise	1	2	3	4	5	6

Man sieht, dass sich die Anzahl der elastischen Konstanten durch die Symmetrie von Spannungs- und Verzerrungstensor 81 auf 36 reduziert. Durch eine weitere Symmetriebetrachtung lässt sie sich noch weiter reduzieren.

Die Entwicklung der freien Energie

Die freie Energie eines Festkörpers muss unabhängig von der Rotation des gesamten Festkörpers sein. Sie hängt bei einer Deformation daher nur von den Komponenten des Lagrange'schen Verzerrungstensors ab. Für kleine Deformationen kann man sie um die Ausgangskonfiguration \vec{X} entwickeln:

$$F(\bar{X}, \eta_{ij}, T) = F_0(\bar{X}, T) + V \sum_i^6 \sigma_i \eta_i + \frac{1}{2} V \sum_{ij}^6 C_{ij} \eta_i \eta_j + \frac{1}{6} V \sum_{ijk}^6 C_{ijk} \eta_i \eta_j \eta_k + \dots \quad (3.9)$$

Der erste Summand ist eine Konstante, die in der Regel gleich null gesetzt werden kann. Der zweite Summand beschreibt den Beitrag einer vor der betrachteten Deformation aufgebrauchten statischen Spannung und kann im spannungsfreien Zustand ebenfalls vernachlässigt werden. Die Koeffizienten C_{ij} , C_{ijk} , ... sind die isothermen elastischen Konstanten zweiter, dritter und höherer Ordnung. Sie ergeben sich aus den Ableitungen der freien Energie nach den Verzerrungen für den Grenzfall kleiner Verzerrungen:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right) \Bigg|_{T, \eta=0} \quad (3.10)$$

$$C_{ijk} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial \eta_i \partial \eta_j \partial \eta_k} \right) \Bigg|_{T, \eta=0}$$

Durch eine ähnliche Entwicklung der inneren Energie U erhält man die adiabatischen elastischen Konstanten, die mit dem Ultraschallexperiment zugänglich sind.

Beide thermodynamischen Potentiale sind aber Zustandsgrößen, so dass die Reihenfolge, in der die Ableitungen vorgenommen werden, keine Rolle spielt. Damit folgt für die elastischen Konstanten zweiter Ordnung (in Voigt'scher Notation)

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (3.11)$$

was die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten von 36 auf 21 reduziert.

Die Kristallsymmetrie stellt weitere Bedingungen an die elastischen Konstanten. Die freie Energie muss invariant unter den Operationen der jeweiligen Punktgruppe sein. Dadurch reduziert sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten im Falle monokliner Symmetrie auf 13 im Falle kubischer Symmetrie auf nur 3. Die Spannungs-Dehnungs-Beziehung lautet hier:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \eta_3 \\ \eta_4 \\ \eta_5 \\ \eta_6 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Für den Fall kleiner Verzerrungen, wenn höhere Ordnungen in der Entwicklung der freien Energie vernachlässigt werden können und statt des Lagrange'schen Verzerrungstensors η_{ij}

der übliche Euler'sche Verzerrungstensor ε_{ij} geschrieben werden kann, lautet der elastische Anteil der freien Energie

$$F_{el} = \frac{I}{2} C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + C_{12} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3) + 2C_{44} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2) \quad (3.13)$$

Manchmal ist es nützlich die Symmetrie des Systems explizit zu berücksichtigen, indem man zu den symmetrieadaptierten elastischen Konstanten übergeht. Man erhält sie als Eigenvektoren durch Diagonalisieren der Koeffizientenmatrix (3.12):

$$\varepsilon_A = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad \varepsilon_E = \frac{I}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 2\varepsilon_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \\ \sqrt{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \end{pmatrix} \quad \varepsilon_T = \begin{pmatrix} \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}_3 \quad (3.14)$$

Sie transformieren wie die irreduziblen Darstellungen A_{1g} , E_g und T_{2g} der kubischen Punktgruppe $m\bar{3}m$ (O_h). Die zugehörigen Eigenwerte lauten:

$$E_A = C_{11} + 2C_{12} \quad E_E = C_{11} - C_{12} \quad E_T = C_{44} \quad (3.15)$$

Die Entwicklung der freien Energie lautet dann bis zur zweiten Ordnung

$$F_{el} = \frac{I}{2} V \sum_{\Gamma} C_{\Gamma} \varepsilon_{\Gamma}^2 \quad (3.16)$$

mit den symmetrie-adaptierten elastischen Konstanten

$$C_A = \frac{I}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad C_E = \frac{I}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad C_T = C_{44} \quad (3.17)$$

Der Kompressionsmodul C_A (auch Bulk modulus B) beschreibt die Volumenänderung unter hydrostatischem Druck, C_E und C_T sind die Scher-elastischen Konstanten, wobei C_E (oft auch als C' bezeichnet) das Verhalten bei einer Scherung der (110)-Ebenen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung beschreibt und C_T bei einer Scherung der (100)-Ebenen in $[100]$ -Richtung. Bei kubischer Symmetrie ist sie aber auch zu verstehen als Widerstand gegen eine Scherung der (001)-Ebenen in $[110]$ -Richtung.

Die elastische Anisotropie A ist das Verhältnis

$$A = \frac{C_{44}}{C'} = \frac{C_{44}}{1/2(C_{11} - C_{12})} \quad (3.18)$$

und beschreibt die Abweichung des Verhaltens des kristallinen Festkörpers vom Fall eines isotropen Mediums, bei dem beide scher-elastischen Konstanten gleich sind.

Der isotrope Festkörper

Im isotropen Fall hat man die selben nicht-verschwindenden Koeffizienten C_{ij} wie im kubischen Festkörper (3.12), aber es gilt außerdem

$$A = I \Rightarrow C_{44} = I/2 (C_{11} - C_{12}) \quad (3.19)$$

Man definiert nun

$$C_{12} = \lambda \text{ und } C_{44} = \mu, \Rightarrow C_{11} = \lambda + 2\mu. \quad (3.20)$$

In dieser Notation sind λ und μ die sogenannten Lamé-Konstanten, die das elastische Verhalten des isotropen Mediums vollständig beschreiben, da hier nur noch 2 elastische Konstanten unabhängig sind. Den bekannten Elastizitätsmodul E erhält man aus (3.12) mit (3.20) für den Fall $\sigma_1 \neq 0$ (sonst $\sigma_i = 0$) durch Elimination der ε_i

$$E = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (3.21)$$

Schermodul G , Kompressionsmodul B und Poisson-Zahl ν_p ergeben sich zu

$$G = \mu, \quad B = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad \text{und} \quad \nu_p = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (3.22)$$

Betrachtet man einen polykristallinen Körper, so kann man ihn als isotrop annehmen, wenn das untersuchte Volumen sehr viel größer ist, als die Korngröße und wenn die Verteilung der Kristallachsen der Körner isotrop ist. Die isotropen elastischen Konstanten E , G und B ergeben sich dann als Mittel aus den einkristallinen elastischen Konstanten C_{ij} . Für den Schermodul gibt es verschiedene Methoden der Mittelwertbildung. Nimmt man eine konstante Verzerrung der einzelnen Körner an, so ergibt sich der Mittelwert nach Voigt [58]

$$G_V = \frac{1}{5}(2C_E + 3C_{44}) \quad (3.23)$$

Bei Annahme konstanter Spannungen ergibt sich nach Reuss [59]

$$G_R = \left[\frac{1}{5} \left(\frac{2}{C_E} + \frac{3}{C_{44}} \right) \right]^{-1} = \frac{5C_E C_{44}}{2C_{44} + 3C_E} \quad (3.24)$$

Es lässt sich zeigen, dass die Annahme konstanter Verzerrungen und konstanter Spannungen die obere und untere Grenze des wahren Wertes von G liefern. Der arithmetische Mittelwert G_M aus beiden sollte daher eine bessere Näherung darstellen [60]. Er hat bei vielen Materialien gute Übereinstimmung mit gemessenen polykristallinen Daten ergeben. [61]

$$G_M = \frac{1}{10} \frac{38C_E C_{44} + 6C_E^2 + 6C_{44}^2}{2C_{44} + 3C_E} \quad (3.25)$$

Die obere und untere Grenze für den Scher-Modul nach Gleichung 3.23 und 3.24 können erheblich verbessert werden [62]. Dabei wird die obere Grenze als Hashin-Schermodul G_H bezeichnet und die untere als Shtrikman-Schermodul G_S . Beide sind gegeben durch

$$G_H = C_{44} + 2 \left(\frac{5}{C_E - C_{44}} + 3,6 \frac{B + 2C_{44}}{C_{44} \cdot (3B + 4C_{44})} \right)^{-1} \quad (3.26)$$

$$G_S = C_E + 3 \left(\frac{5}{C_{44} - C_E} + 2,4 \frac{B + 2C_E}{C_E \cdot (3B + 4C_E)} \right)^{-1} \quad (3.27)$$

Dabei ist der B der Kompressionsmodul, der sich ergibt aus

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/2 \quad (3.28)$$

Er ist unabhängig von der Mittelwertbildung und hat im polykristallinen wie im ein-kristallinen Fall den gleichen Wert. Neben diesen Verfahren gibt es noch weitere numerische selbstkonsistente Methoden [63,64], deren Ergebnisse sehr gut mit den Messungen übereinstimmen.

Der Elastizitätsmodul E lässt sich dann bestimmen aus der Beziehung

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (3.29)$$

Die Differenz zwischen adiabatischen (Index S) elastischen Konstanten, wie man sie im Ultraschallexperiment bestimmt, und isothermen (Index T) elastischen Konstanten, die man aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm erhält, kann im isotropen Fall bei der Temperatur T abgeschätzt werden mit

$$\mu^S - \mu^T \quad \lambda^S - \lambda^T = (B\alpha)^2 \frac{T}{C_V} \quad (3.30)$$

wobei B der Kompressionsmodul, α der thermische Ausdehnungskoeffizient und C_V die spezifische Wärmekapazität ist.

3.2 Schallgeschwindigkeiten

In einem Ultraschallexperiment werden nicht die oben behandelten elastischen Konstanten direkt bestimmt, sondern die Schallgeschwindigkeiten von einzelnen Schwingungsmoden. Es soll daher der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen dargestellt werden.

Die Bewegungsgleichung für ein Einheitsvolumen lautet

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial X_j} \quad (3.31)$$

wobei der rechte Term alle Spannungen an den Flächen des Einheitsvolumens enthält, die eine Komponente in x_i -Richtung haben. Mit dem verallgemeinerten Hook'schen Gesetz (3.7), der Definition des Verzerrungstensors (3.4) (im Falle kleiner Verzerrungen) und unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften der C_{ijkl} lässt sich die Bewegungsgleichung schreiben als

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{jkl} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial X_j \partial X_l} \quad (3.32)$$

Diese Differentialgleichung wird nun gelöst mit einem Ansatz für eine ebene harmonische Welle mit der Frequenz ω und Wellenvektor \vec{k}

$$u_i = u_{i0} \exp[i(\vec{k} \vec{r} - \omega t)] \quad (3.33)$$

Mit der Schallgeschwindigkeit $v = \omega / |\vec{k}|$ und der Ausbreitungsrichtung $\hat{k}_j = k_j / |\vec{k}|$ folgt durch Einsetzen von (3.33) in (3.32)

$$\rho v^2 u_{i0} = \sum_{jkl} C_{ijkl} \hat{k}_j \hat{k}_l u_{k0} \quad (3.34)$$

Benutzt man nun noch die Beziehung

$$u_{i0} = \sum_k \delta_{ik} u_{k0}, \quad (3.35)$$

so erhält man für die u_{k0} das folgende homogene Gleichungssystem

$$\left(\sum_{jkl} C_{ijkl} \hat{k}_j \hat{k}_l - \sum_k \delta_{ik} \omega^2 \rho \right) u_{k0} = 0 \quad (3.36)$$

In der Regel ergeben sich für jedes \vec{k} als Lösung der Säkulargleichung drei unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten. Die Polarisationsvektoren, die sich aus den u_{k0} bestimmen, müssen nicht notwendigerweise parallel oder senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung stehen. Im kubischen Kristall ergeben sich aber für den Fall der Schallausbreitung entlang der Hauptsymmetrierichtungen reine longitudinale und transversale Moden. Den Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeiten, Polarisations- und Ausbreitungsrichtungen und den elastischen Konstanten zeigt die Tabelle 3.1 für die reinen Moden in einem kubischen Kristall.

$\vec{k} \parallel [001]$	$v_L = \sqrt{C_{11}/\rho}$ $v_{T_1} = \sqrt{C_{44}/\rho}$ $v_{T_2} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	$\vec{u} \parallel [001]$ $\vec{u} \parallel [010]$ $\vec{u} \parallel [100]$
$\vec{k} \parallel [110]$	$v_L = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho}$ $v_{T_1} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho}$ $v_{T_2} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	$\vec{u} \parallel [110]$ $\vec{u} \parallel [1\bar{1}0]$ $\vec{u} \parallel [001]$
$\vec{k} \parallel [111]$	$v_L = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho}$ $v_{T_1} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho}$ $v_{T_2} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho}$	$\vec{u} \parallel [111]$ $\vec{u} \parallel [1\bar{1}0]$ $\vec{u} \parallel [11\bar{2}]$

Tabelle 3.1 Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeiten, Polarisations- und Ausbreitungsrichtungen und den elastischen Konstanten für kubische Symmetrie.

Zur Bestimmung aller unabhängigen elastischen Konstanten mit dem Ultraschall-Experiment benutzt man gern Kristalle, bei denen eine (110) Oberfläche präpariert ist. Wie Tabelle 3.1 zeigt ist es diesem Fall möglich alle 3 unabhängigen elastischen Konstanten durch Einkoppeln geeigneter transversaler und longitudinaler Wellen bestimmen.

Definiert man die elastische Konstante C_x , die einer bestimmten Schwingungsmode mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit v_x zugeordnet ist, als $C_x = v_x^2 \cdot \rho$, dann erhält man als Messgrößen aus den Schallgeschwindigkeiten im Falle $\vec{k} \parallel [110]$ neben der longitudinalen elastischen Konstante $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ die beiden unabhängigen transversalen elastischen Konstanten $C_{T_1} = (C_{11} - C_{12})/2$ und $C_{T_2} = C_{44}$, die gerade die beiden symmetrieadaptierten elastischen Scherkonstanten $C_E (=C')$ und C_T sind. Aus diesen Messgrößen erhält man die elastischen Konstanten aus:

$$C_A = B = C_L - 1/3 C_E - C_{44} \quad (3.37)$$

$$C_{11} = C_L + C_E - C_{44}$$

$$C_{12} = C_L - C_E - C_{44}$$

Der isotrope Festkörper

Im Falle eines isotropen Festkörpers sind alle Richtungen gleich. In jeder Richtung können sich je eine longitudinale und eine transversale Welle mit den Schallgeschwindigkeiten (siehe Tabelle 3.1 und Gleichungen 3.20 und 3.22)

$$v_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho} = \sqrt{(B + 4/3G)/\rho} \quad (3.38)$$

$$v_T = \sqrt{\mu/\rho} = \sqrt{G/\rho}$$

ausbreiten. Aus den Messgrößen C_L und C_T für den polykristallinen Fall erhält man hier die isotropen elastischen Konstanten B (Kompressionsmodul), E (Elastizitätsmodul) und G (Schermodul) aus den Beziehungen

$$B = C_L - 4/3C_T \quad E = \frac{C_T(3C_L - 4C_T)}{C_L - C_T} \quad \lambda = C_L - 2C_T \quad (3.39)$$

$$G = C_T \quad \nu_p = \frac{C_L - 2C_T}{2(C_L - C_T)} \quad \mu = C_T$$

Hier ist ν_p die Poisson-Zahl und λ und μ sind die Lamé-Konstanten.

3.3 Oberflächenwellen

Neben den oben behandelten longitudinalen und transversalen Wellen können sich auf Festkörpern (ähnlich den Wellen auf Flüssigkeitsoberflächen) akustische Oberflächenwellen ausbreiten.

Oberflächenwellen in einem halbumendlichen Medium nennt man Rayleigh-Wellen. Um eine Gleichung für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwellen v_R zu erhalten, muss Gleichung 3.36 unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$\sigma_{31} = \sigma_{32} = \sigma_{33} \text{ bei } x_3 = 0 \quad (3.40)$$

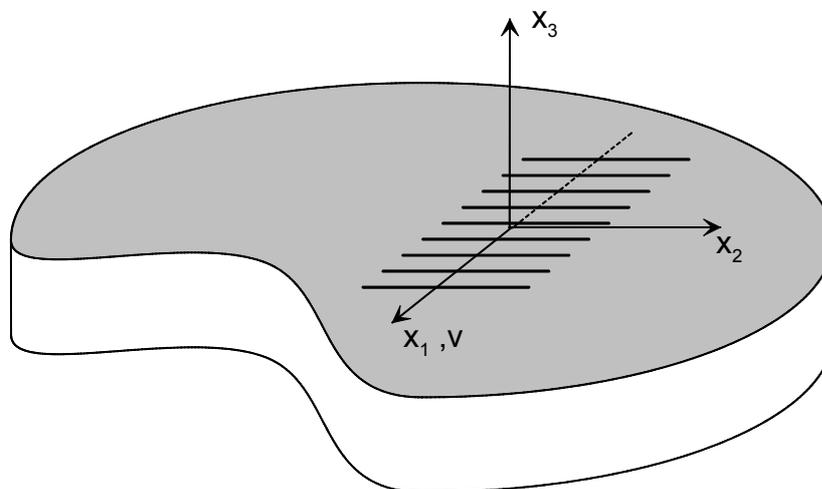


Abb. 3.2 Koordinatensystem für akustische Oberflächenwellen.

gelöst werden [65]. Das benutzte Koordinatensystem ist in Abb. 3.2 dargestellt. Für den isotropen homogenen Fall erhält man die implizite Gleichung für v_R

$$\left[2 - \left(\frac{v_R}{v_T}\right)^2\right]^2 = 4 \left[1 - \left(\frac{v_R}{v_L}\right)^2\right]^{1/2} \cdot \left[1 - \left(\frac{v_R}{v_T}\right)^2\right]^{1/2} \quad (3.41)$$

Dabei sind v_L und v_T die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der longitudinalen und transversalen Mode aus Gleichung 3.38. Der explizite Ausdruck für die Oberflächenwellengeschwindigkeit ist in guter Näherung [66]

$$\frac{v_R}{v_T} = \frac{0,72 - \left(\frac{v_T}{v_L}\right)^2}{0,75 - \left(\frac{v_T}{v_L}\right)^2} \quad (3.42)$$

Mit Hilfe der Lamé- bzw. üblichen isotropen elastischen Konstanten lässt sich Gleichung 3.42 schreiben als

$$v_R = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \cdot \frac{1,74\mu + 2,87\lambda}{2\mu + 3\lambda} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \cdot \frac{0,87 + 1,13 v_p}{1 + v_p} \quad (3.43)$$

Da die Poisson-Zahl v_p nur Werte nur im Bereich zwischen 0 und 0,5 annehmen kann gilt für das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeiten $0,87 < v_R/v_T < 0,96$. Rayleigh-Wellen sind also etwa 10% langsamer als transversale Wellen.

Schließlich ergibt sich für die Partikelbewegung [65]

$$\begin{aligned} u_1 &= C[\exp(k b_1 x_3) - A \exp(k b_2 x_3)] \cdot \exp(ik(x_1 - vt)) \\ u_2 &= 0 \\ u_3 &= -ik b_1 C[\exp(k b_1 x_3) - A^{-1} \exp(k b_2 x_3)] \cdot \exp(ik(x_1 - vt)) \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\text{mit } b_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{v_R}{v_L}\right)^2} \quad b_2 = \sqrt{1 - \left(\frac{v_R}{v_T}\right)^2} \quad A = \sqrt{b_1 b_2} \quad \text{und} \quad C = \text{const.}$$

Aus Gleichung 3.44 erkennt man, dass die Partikelbewegung in jeder Tiefe x_3 elliptisch ist. Abb. 3.3 zeigt das typische Verhalten der beiden Verzerrungskomponenten u_1 und u_3 in Abhängigkeit von x_3 . Man sieht, dass Oberflächenwellen mit zunehmender Eindringtiefe stark gedämpft sind und nur Informationen aus einer Tiefe von 1-2 Wellenlängen liefern.

Während in homogenen Medien die Oberflächenwellen-Geschwindigkeit frequenzunabhängig ist, zeigt sich in Schichtstrukturen eine Dispersion, so dass es möglich ist Informationen über die akustischen Eigenschaften dünner Schichten zu erhalten.

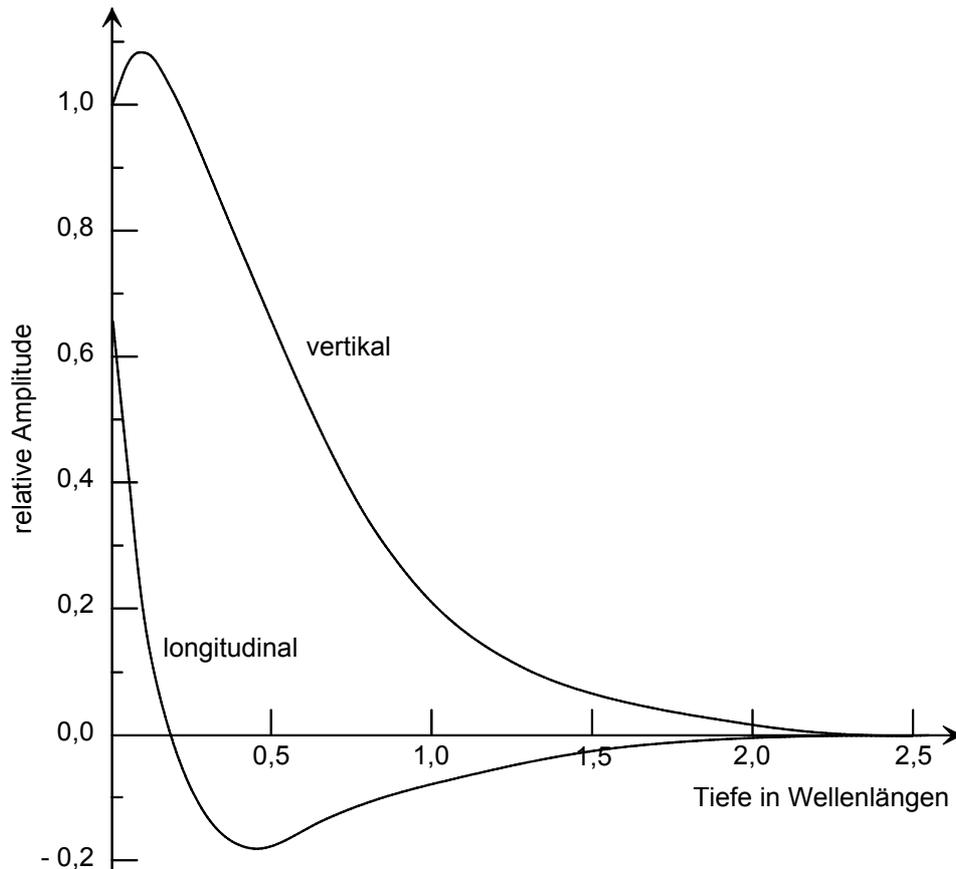


Abb. 3.3 Tiefenabhängigkeit der Verzerrungskomponenten einer Oberflächenwelle.

3.4 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten

Die makroskopische Elastizitätstheorie sagt nichts über die temperaturabhängige Änderung der elastischen Konstanten aus. Dazu muss man von einer mikroskopischen Beschreibung der Gitterschwingungen ausgehen und von ihnen auf die elastischen Konstanten schließen. Die Theorie ist ausführlich in [67] und [68] dargestellt, hier soll nur auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen werden.

Die einfachste Möglichkeit der Berücksichtigung der Effekte der Anharmonizität des Gitterpotentials, ohne die die elastischen Konstanten nicht temperaturabhängig wären, ist die sogenannte quasiharmonische Näherung. Zwar wird die Entwicklung des Gitterpotentials nach den Auslenkungen nach dem quadratischen Glied abgebrochen, jedoch wird eine Abhängigkeit der Kreisfrequenzen der Normalmoden vom Gleichgewichtsabstand der Atome zugelassen. Den temperaturabhängigen Gleichgewichtsabstand berechnet man durch Minimierung der aus der Entwicklung gewonnenen freien Energie. Man erhält dann sowohl eine Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsvolumens wie auch der elastischen Konstanten.

Es ergibt sich, dass die Änderung der elastischen Konstanten proportional zur inneren Energie U der Gitterschwingung ist: Es gilt also

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^0 - K \cdot U(T), \quad (3.45)$$

wobei K eine Proportionalitätskonstante ist. Nimmt man für die innere Energie der Gitterschwingungen das Debye-Modell an, so ergibt sich für die adiabatischen elastischen Konstanten

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^0 - K \cdot 9N k_B \theta_D \left(\frac{1}{8} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \cdot D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right) \quad (3.46)$$

mit der Debye-Temperatur θ_D und Debye-Funktion

$$D(x) = \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy \quad (3.47)$$

Im Grenzfall hoher Temperaturen ($x \rightarrow 0$) wird der Integrand in Gleichung 3.47 entwickelt und bis zur 2. Ordnung bei der Integration berücksichtigt. Im Grenzfall tiefer Temperaturen ($x \rightarrow \infty$) kann das Integral exakt berechnet werden. Es ergibt sich für beide Fälle

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^0 - a - bT^4 \quad \text{für } T \ll \theta_D \quad (3.48)$$

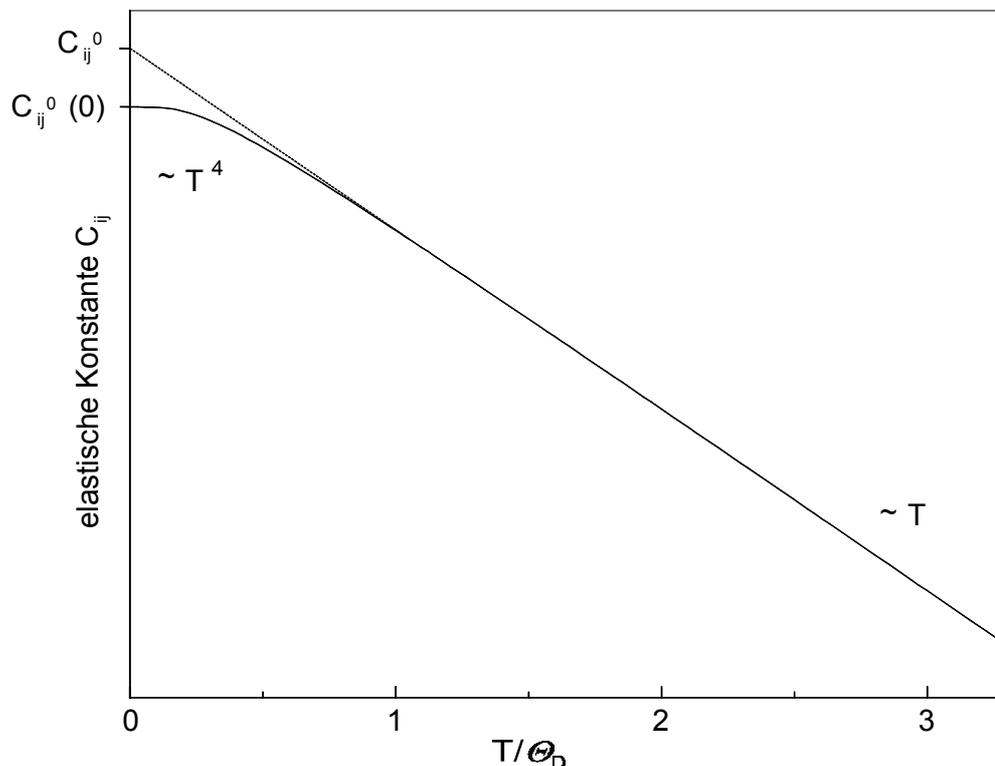


Abb. 3.4 Quasiharmonisches Temperaturverhalten der elastischen Konstanten.

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^0 - cT \quad \text{für } T > \theta_D$$

wobei a , b und c positive Konstanten sind. Für hohe Temperaturen erwartet man also einen linearen Abfall der elastischen Konstanten mit steigender Temperatur, der für tiefe Temperaturen in ein T^4 -Verhalten übergeht (Abb. 3.4).

Obwohl bei der Herleitung einfache Näherungen benutzt wurden, kann man dieses Temperaturverhalten bei Kristallen, die keinen Phasenübergang durchlaufen, fast immer beobachten.

3.5 Elastische Eigenschaften unter mechanischen Spannungen

Wie in Kapitel 2.4 erörtert, führen die großen Anharmonizitäten im NiTi-System, zur Stabilisierung des Austenits. Neben der thermischen Ausdehnung machen sie sich außerdem in den elastischen Konstanten dritter Ordnung bemerkbar. Diese sollen hier noch weiter behandelt werden.

Elastische Konstanten dritter Ordnung

Bei der bisherigen Diskussion wurde der Festkörper als elastisches Kontinuum betrachtet, bei dem Spannungen und Verzerrungen allein durch konstante Koeffizienten miteinander in Beziehung stehen unabhängig von der Größe der Spannungen oder den Verzerrungen selbst. Wie aber schon Gleichung 3.9 zeigt ist die Beschreibung des wirklichen Verhaltens des Festkörpers allein mit den elastischen Konstanten zweiter Ordnung nicht vollständig. Insbesondere wenn größere Spannungen bzw. Verzerrungen vorliegen müssen weitere Entwicklungsterme mitberücksichtigt werden. Die typischen Verzerrungen durch die Ultraschallwelle sind bei den vorliegenden Experimenten in der Größenordnung von $\varepsilon = 10^{-10}$. Daraus ergibt sich eine typische Energiedichte von 10^{-10} J/m^3 . Bei einem Druck von 100 MPa, der typisch ist für die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung, ergibt sich dagegen eine Energiedichte von 10^{-1} J/m^3 . Daher machen sich erst bei hohen Spannungen elastische Konstanten höherer Ordnung bemerkbar. Die nächsthöheren Entwicklungskoeffizienten sind die elastischen Konstanten dritter Ordnung [69] aus Gleichung 3.10:

$$F_3 = \frac{1}{3!} V \sum_{ijklmn} C_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn}$$

$$C_{ijklmn} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn}} \right) \Bigg|_{\eta=0} \quad (3.49)$$

Das Hook'sche Gesetz aus Gleichung 3.7 lautet dann in Tensor- bzw. der gebräuchlichen Matrix-Notation

$$\sigma_{ijT} = \frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} = \sum_{kl}^3 C_{ijkl} \eta_{kl} + \frac{1}{6} \sum_{klmn}^3 C_{ijklmn} \eta_{kl} \eta_{mn} \quad (3.50)$$

$$\sigma_{iM} = \frac{\partial F}{\partial \eta_i} = \sum_j^6 C_{ij} \eta_j + \frac{1}{2} \sum_{jk}^6 C_{ijk} \eta_j \eta_k$$

Für die meisten kubischen Materialien gilt für die elastischen Konstanten dritter Ordnung $C_{ijk} < 0$. Diese negativen Anharmonizität, die sich auch in der thermischen Ausdehnung zeigt, führt dazu, dass die Kurven im Spannungs-Dehnungs-Diagramm auch im elastischen Bereich schon nach unten gekrümmt sind.

Die elastischen Konstanten dritter Ordnung bilden einen Tensor 6. Stufe, der im allgemeinen 729 Komponenten hat. Durch ähnliche Symmetrieüberlegungen wie bei den elastischen Konstanten zweiter Ordnung lässt sich die Anzahl der unabhängigen Konstanten aber deutlich reduzieren. Bei kubischen Systemen bleiben noch 6 unabhängige elastische Konstanten dritter Ordnung. Benutzt man wieder die Voigt'sche Notation, so folgt für deren Beziehungen [70]

$$C_{111} = C_{222} = C_{333} \quad (3.51)$$

$$C_{144} = C_{255} = C_{366}$$

$$C_{112} = C_{223} = C_{133} = C_{122} = C_{233} = C_{113}$$

$$C_{155} = C_{244} = C_{344} = C_{166} = C_{266} = C_{355}$$

$$C_{123}, C_{456}$$

Alle anderen Koeffizienten sind Null. Die Reihenfolge der Indices kann dabei auch hier wieder vertauscht werden.

Der isotrope Fall

Bei isotropen Systemen gelten, analog zu Gleichung 3.19, außerdem die Beziehungen

$$C_{112} = C_{123} + 2C_{144} \quad (3.52)$$

$$C_{155} = C_{144} + 2C_{456}$$

$$C_{111} = C_{123} + 6C_{144} + 8C_{456}$$

Es verbleiben also nur noch 3 unabhängige elastische Konstanten dritter Ordnung. In der Regel wählt man hier C_{123} , C_{144} und C_{456} , die man analog zu Gleichung 3.20 als Lamé-Konstanten dritter Ordnung ν_1 , ν_2 und ν_3 bezeichnet.

Neben der Einführung der elastischen Konstanten dritter Ordnung aus der Entwicklung der freien Energie gibt es noch die Möglichkeit der Behandlung der anharmonischen Effekte durch Betrachtung der Elastizität endlicher Deformationen. Nach Murnaghan [71] führt das für isotrope Körper zu anderen elastischen Konstanten dritter Ordnung (l , m , n) den sogenannten Murnaghan-Konstanten, die gern zur Beschreibung der Ausbreitung von Ultraschallwellen unter Druck benutzt werden. Für den Zusammenhang zwischen beiden Sätzen isotroper elastischer Konstanten dritter Ordnung erhält man [72]

$$l = \frac{1}{2} C_{112} = \frac{1}{2} \nu_1 + \nu_2 \quad \nu_1 = C_{123} \quad A = 4C_{456} \quad (3.53)$$

$$m = C_{166} = \nu_2 + 2 \nu_3 \quad \nu_2 = C_{144} \quad B = C_{144}$$

$$n = 4C_{456} = 4 \nu_3 \quad \nu_3 = C_{456} \quad C = \frac{1}{3} C_{123}$$

Gelegentlich werden auch andere Sätze elastischer Konstanten dritter Ordnung (A , B , C) benutzt [73] deren Beziehungen untereinander [72,74] ebenfalls in Gleichung 3.53 gegeben sind. Es treten dabei keine Beziehungen zwischen Konstanten zweiter und dritter Ordnung auf, solange die Definition des Lagrange'schen (Gleichung 3.4) und nicht des Euler'schen Verzerrungstensors (Gleichung 3.6) benutzt wird.

Ähnlich wie bei den elastischen Konstanten zweiter Ordnung wurden auch bei den elastischen Konstanten dritter Ordnung Berechnungen angestellt die Koeffizienten für den isotropen Fall (polykristallines Material) aus denen für Einkristalle zu bestimmen. Der Ansatz von Voigt [58] wurde von Bross [75,76] auf die elastischen Konstanten dritter Ordnung erweitert, während die Erweiterung des Reuss'schen Ansatzes [59] von Hamilton [77] und Cousins [78,79] vorgenommen wurde.

Vergleicht man aber die Ergebnisse solcher Mittelwertrechnungen nach Voigt und nach Reuss, so findet man befriedigende Übereinstimmungen sowie nur kleine Abweichungen von experimentell bestimmten Daten (<10%) nur für Materialien mit einer kleinen elastischen Anisotropie A (Gleichung 3.18) wie z.B. Al ($A = 1,2$). Für anisotrope Materialien wie Fe ($A = 2,4$), Ni ($A = 2,5$) oder Cu ($A = 3,3$) findet man Abweichungen der Mittelwerte untereinander sowie von den Messdaten im Bereich zwischen 20% und 100% [72,80]. Ob sich auch die selbstkonsistenten Verfahren zur Mittelung [63,64], die bei den elastischen Konstanten zweiter Ordnung sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment liefern (1% bei Cu [81]), auch auf elastische Konstanten dritter Ordnung erweitern lassen ist nicht klar [72,82]. Der Vergleich der experimentellen Daten mit den errechneten zeigt aber eine bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Voigt-Verfahrens.

Bei der Bestimmung elastischer Konstanten dritter Ordnung ist zum einen zu beachten, dass Streuungen in den Ergebnissen der Messungen dadurch zustande kommen, dass bei zu kleinen Transducerdurchmessern und zu kleinen Probendicken nicht genügend Kristallite zur Mittelwertbildung beitragen [82]. Dieser Effekt ist bei elastischen Konstanten dritter Ordnung bedeutend größer als bei elastischen Konstanten zweiter Ordnung. Zum anderen ist zu

beachten, dass wirklich ein isotropes Material vorliegt. Untersucht man polykristallines Material mit einer Textur, so hat dies großen Einfluss auf das Ergebnis der Messung der elastischen Konstanten dritter Ordnung [72].

NiTi hat eine elastische Anisotropie A von $A=1,55$. Auf der anderen Seite sind die untersuchten polykristallinen Proben aus Legierungen, die vor allem für technische Anwendungen gedacht waren, durch den Herstellungsprozess mit Sicherheit anisotrop (Siehe Kapitel 6.2). Durch diese beiden Tatsachen auf der einen Seite und auf der anderen Seite durch den Umstand, dass nicht genügend große einkristalline NiTi-Proben zur Verfügung standen, um alle einkristallinen elastischen Konstanten dritter Ordnung messen zu können, muss in dieser Arbeit auf den Vergleich zwischen polykristallinen und einkristallinen elastischen Konstanten dritter Ordnung verzichtet werden.

Schallgeschwindigkeiten

Wie die Überlegungen am Anfang der vorhergehenden Abschnitts nahe legen, macht sich der Einfluss der elastischen Konstanten dritter Ordnung auf des Ergebnis einer Ultraschallmessung unter äußeren mechanischen Spannungen deutlich bemerkbar.

Bei Messungen unter Druck besteht das Problem, dass sich die Probendicke mit steigendem Druck ändert. Misst man also nur die Laufzeiten in einem Ultraschall-Experiment, so kommt es zu einem systematischen Fehler. Es ist dennoch nützlich die Schallgeschwindigkeit, die man erhält wenn man die Änderung der Probendicke nicht mitberücksichtigt, als natürliche Schallgeschwindigkeit W zu definieren und die Änderung der Probendicke nicht experimentell, sondern theoretisch zu erfassen. Man erhält dann für die Druckableitung der elastischen Konstante C für hydrostatischen Druck p

$$\frac{\partial C}{\partial p} = \frac{1}{3}\kappa C + \frac{\partial}{\partial p}(\rho_0 W)_{p=0} \quad (3.54)$$

Dabei ist κ die Kompressibilität und ρ_0 die Dichte der Probe bei $p = 0$. Die Gleichungen zur Bestimmung der Druckableitungen der anisotropen elastischen Konstanten zweiter Ordnung unter Berücksichtigung der Änderung der Probengeometrie wurden von Thurston und Brugger [83] für kubische Systeme abgeleitet.

Auch die polykristallinen elastischen Konstanten dritter Ordnung lassen sich mit dem angegebenen Gleichungssystem bestimmen. Benötigt werden dazu die Messungen bei axialem Druck der longitudinalen Mode und zweier transversaler Moden mit Ausbreitungsrichtung senkrecht zur Druckrichtung, wobei die beiden transversalen Moden einmal senkrecht und einmal parallel zur Druckrichtung polarisiert sein müssen. Tabelle 3.1 gibt die Zusammenfassung der Messparameter und die Abhängigkeit der Druckableitungen von den Lamé-Konstanten dritter Ordnung ν_1 , ν_2 und ν_3 .

Ausbreitungsrichtung \mathbf{N}	Polarisationsrichtung \mathbf{U}	Mode	$C = (\rho_0 W^2)_{p=0}$	$\frac{\partial}{\partial p} (\rho_0 W^2)_{p=0}$
\perp zum Druck	\parallel zu \mathbf{N}	L	$\lambda + 2\mu$	$\frac{1}{E} [v_p(2C + 8v_3) + v_1(2v_p - 1) + v_2(8v_p - 2)]$
\perp zum Druck	\parallel zum Druck	T	μ	$\frac{1}{E} [-2C + v_2(2v_p - 1) + 2v_3(v_p - 1)]$
\perp zum Druck	\perp zum Druck	T	μ	$\frac{1}{E} [v_p(2C + 4v_3) + v_2(2v_p - 1)]$

Tabelle 3.1 Abhängigkeit der elastischen Konstanten unter äußerem axialen Druck für verschiedene Mess-Konfigurationen.

Neben den Druckableitungen $\frac{\partial}{\partial p} (\rho_0 W^2)_{p=0}$ gehen auch die Beträge $C = (\rho_0 W^2)_{p=0}$ der elastischen Konstanten der verwendeten Moden unter der Bedingung von $p = 0$ in das Gleichungssystem mit ein. Der Elastizitätsmodul E , die Lamé-Konstanten zweiter Ordnung λ und μ sowie die Poisson-Zahl v_p ergeben sich aus den Gleichungen 3.38 und 3.39.

Nach den Gleichungen aus Tabelle 3.1 erwartet man eine lineare Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeiten und mechanischen Spannungen. Durchgehend zeigt sich in Experimenten ein solches Verhalten. [84]

Ebenso wie bei den elastischen Konstanten zweiter Ordnung sind auch hier Unterschiede zwischen den adiabatischen und den isothermen elastischen Konstanten dritter Ordnung zu erwarten. Bei Messungen unter mechanischen Spannungen bestimmt man gemischte elastische Konstanten, d.h. die isothermen Ableitungen der adiabatischen elastischen Konstanten zweiter Ordnung. Vergleicht man aber diese elastischen Konstanten dritter Ordnung untereinander, so stellt man fest, dass die Abweichungen ca. 5% betragen und damit geringer sind als die Messungenauigkeiten.

3.6 Einfluss von Versetzungen

Bei Ultraschall-Messungen unter äußerem Druck findet man oft bei kleinen Drücken einen verhältnismäßig starken Anstieg der Schallgeschwindigkeiten und dann erst das erwartete lineare Verhalten. Dieser Effekt ist nicht auf den Einfluss von elastischen Konstanten noch höherer Ordnung zurückzuführen, sondern auf vorhandene Versetzungen, die in dem mechanischen Spannungsfeld wandern.

Versetzungen sind lineare Gitterfehler im Kristall, die als Stufenversetzungen, Schraubenversetzungen (Abb. 3.5) oder Kombinationen von beiden Typen auftreten. Der Burgers-Vektor b gibt dabei Richtung und Betrag der Verschiebung der Gitterebenen an.

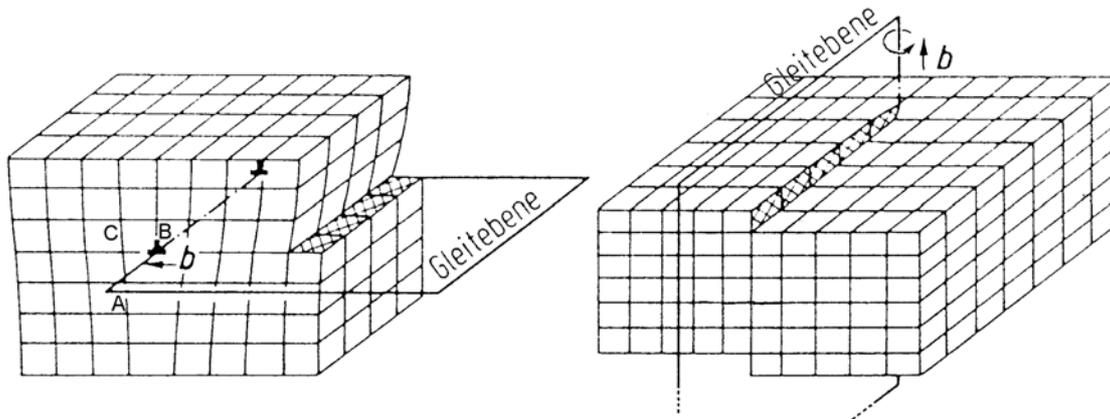


Abb. 3.5 Stufen- und Schraubenversetzungen im Kristall und die zugehörigen Burgers-Vektoren b .

Versetzungslinien spielen bei der plastischen Deformation von Festkörpern eine wichtige Rolle. Um zwei perfekte Atomlagen gegeneinander zu verschieben ist eine sehr große Spannung notwendig, die bei Anwesenheit einer Versetzungslinie notwendige Spannung um Reihe A mit Reihe B statt mit C zu verbinden ist dagegen beträchtlich kleiner. Die Versetzungslinie hat sich um eine Atomlage bewegt und kann bei weiter anliegender Spannung leicht weiter durch den Kristall wandern. Ein Kristall mit beweglichen Versetzungslinien kann also leicht verformt werden. Die Versetzungen bewegen sich dabei sehr leicht in einer Gleitebene, die durch den Burgers-Vektor und die Versetzungslinie selbst aufgespannt ist.

Die Beweglichkeit von Versetzungslinien wird eingeschränkt durch Wechselwirkung mit anderen Versetzungslinien oder Punktdefekten. Innere Spannungsfelder um solche Defekte bewirken, dass Versetzungslinien angezogen werden, die Spannungsfelder kompensieren sich teilweise und sorgen so dafür, dass an solchen Punkten Versetzungslinien fixiert oder 'gepinnt' werden. Der Grad der Immobilisierung hängt also stark von der Versetzungsliniendichte λ ab. Die Linienlänge L gibt den Abstand zwischen zwei Pinning-Punkten an.

Bewegt sich nun eine Ultraschallwelle durch den Kristall, so kommt es zu einer Wechselwirkung mit den vorhandenen Versetzungslinien. Nach einer Theorie von Granato und Lücke [85], betrachtet man eine Versetzungslinie, die bei $y = 0$ und $y = L$ durch Punktdefekte oder Kreuzung mit anderen Versetzungslinien gepinnt ist. Zwischen diesen Punkten verhält sie sich im Ultraschallfeld wie eine angeregte, gedämpft schwingende Saite (Abb. 3.6) (Vibrating-String-Modell). Es wird angenommen, dass die Versetzungslinie senkrecht zur Schallausbreitungsrichtung liegt, so dass die Auslenkung ξ jeweils senkrecht zur Versetzungslinienrichtung y ist. Die Bewegungsgleichung für die schwingende Saite ist dann

$$A \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + B \frac{\partial \xi}{\partial t} - C \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = b \sigma \quad (3.55)$$

Die Konstanten A , B und C haben die Bedeutung einer effektiven Masse pro Länge (A), eines Dämpfungskoeffizienten (B) und der rücktreibenden Kraft pro Länge auf Grund der

Auslenkung (C). Der Einfluss der Ultraschallwelle zeigt sich in dem Term $b\sigma$. Für A und C lassen sich die folgenden Gleichungen angeben

$$A = \pi \rho b \quad \text{und} \quad C = \frac{2Gb}{\pi(1-\nu_p)} \quad (3.56)$$

dabei ist die ρ Dichte, b der Burgers-Vektor, G der Schermodul und ν_p die Poisson-Zahl.

Zusätzlich zu der Schwingungsgleichung 3.55 benötigt man noch eine Bewegungsgleichung für die Ultraschallwelle, die die elastische Verzerrung und die Verzerrung durch die Versetzungslinie berücksichtigt. Löst man dieses Gleichungssystem mit einem gedämpften harmonischen Ansatz, so erhält man für den Absorptionskoeffizienten α und die Schallgeschwindigkeit v .

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \omega_0^2 \Lambda L^2 \frac{\omega^2 d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \quad (3.57)$$

$$v = v_0 \cdot \left[1 - \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \omega_0^2 \Lambda L^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \right] \quad (3.58)$$

Hier ist Λ die Anzahl der Versetzungslinien pro Volumen, L die Länge der Versetzungslinie, v_0 die Schallgeschwindigkeit ohne den Einfluss von Versetzungen, d der Dämpfungsterm mit $d = B/A$, ω die Frequenz der Ultraschall-Welle und ω_0 die Eigenfrequenz der schwingenden Versetzungslinie. Für letztere gilt:

$$\omega_0 = \frac{\pi}{L} \left(\frac{C}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.59)$$

An den Lösungen für α , v und ξ kann man erkennen, dass nur solche Verzerrungen der Versetzungslinie zur Schallgeschwindigkeit beitragen, die in Phase mit dem Schallfeld schwingen. Verzerrungskomponenten die außer Phase sind, tragen dagegen zur Dämpfung bei. Das negative Vorzeichen in Gleichung 3.58 zeigt, dass es durch den Einfluss der Versetzungen für $\omega < \omega_0$ (im Experiment erfüllt) zu einer Abnahme der Geschwindigkeit kommt.

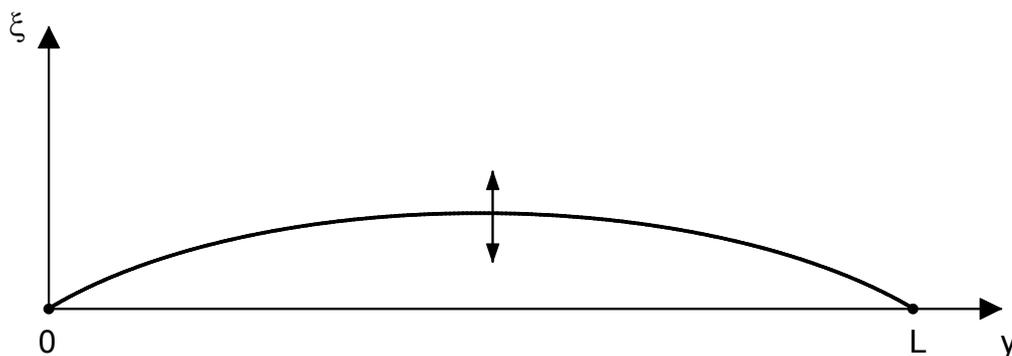


Abb. 3.6 Das Verhalten einer Versetzungslinie im Ultraschallfeld entspricht dem einer schwingenden Saite.

Zur weiteren Diskussion der Ergebnisse ist es nützlich die Gleichungen 3.57 und 3.58 in etwas anderer Form zu schreiben.

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \Lambda L^2 \omega_0 \cdot F(\omega) \quad \text{mit} \quad F(\omega) = \frac{d}{\omega_0} \cdot \frac{(\omega/\omega_0)^2}{[1 - (\omega^2/\omega_0^2)]^2 + (\omega/\omega_0)^2 (d/\omega_0)^2} \quad (3.60)$$

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \Lambda L^2 \cdot G(\omega) \quad \text{mit} \quad G(\omega) = \frac{1 - (\omega/\omega_0)^2}{[1 - (\omega^2/\omega_0^2)]^2 + (\omega/\omega_0)^2 (d/\omega_0)^2} \quad (3.61)$$

Abb. 3.7 und Abb. 3.8 zeigen $F(\omega)$ und $G(\omega)$ als Funktion der normierten Frequenz ω/ω_0 in Abhängigkeit des normierten Dämpfungsparameters $a = d/\omega_0$. Die Dämpfung zeigt ein ausgeprägtes Resonanzverhalten mit der Resonanzfrequenz $\omega \approx \omega_0$.

Setzt man Gleichung 3.56 in Gleichung 3.59 ein, so erhält man für die Resonanzfrequenz ω_0 der schwingenden Saite

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2G}{L^2(1-\nu_p)\rho}} \quad (3.62)$$

die also außer von den elastischen Konstanten und der Dichte nur von der Länge der Versetzungslinie abhängt. Der Dämpfungsparameter B bestimmt dagegen die Form der Resonanzkurve. Die Versetzungsliniendichte Λ hat, wie auch die Linienlänge L , Einfluss auf die Amplituden von Dämpfung und Geschwindigkeitsänderung.

In vielen Metallen ist der Fall einer großen Dämpfung zu beobachten $a = d/\omega_0 \gg 1$. In diesem Fall ist der Verlauf der Dämpfungskurve aus Abb.3.7 in einem weiten Bereich um die Resonanz flach und der Anstieg (in der doppelt-logarithmischen Darstellung) linear. Beschränkt man sich nun noch auf den Bereich kleiner Frequenzen $\omega/\omega_0 \ll 1$, so kann man die Gleichungen 3.60 und 3.61 vereinfachen zu

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \cdot \frac{B}{\pi^2 C} \Lambda L^4 \omega^2 \quad (3.63)$$

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \Lambda L^2 \quad (3.64)$$

Wie Gleichung 3.63 zeigt, hängt insbesondere die Dämpfung stark von der Linienlänge L ab. Es werden sicher nicht alle Versetzungslinien die gleiche Länge haben, so dass sich eine Verteilung der Linienlängen in der Dämpfung bemerkbar macht. Untersucht man aber die Auswirkungen von verschiedenen möglichen Verteilungen von Linienlängen, so stellt man fest, dass man in guter Näherung die Linienlängenverteilung ersetzen kann durch eine effektive Linienlänge, die aber größer ist als die mittlere Linienlänge. Allein die starke Resonanzüberhöhung bei ω_0 für sehr kleine Dämpfungsterme a ist nicht zu erwarten.

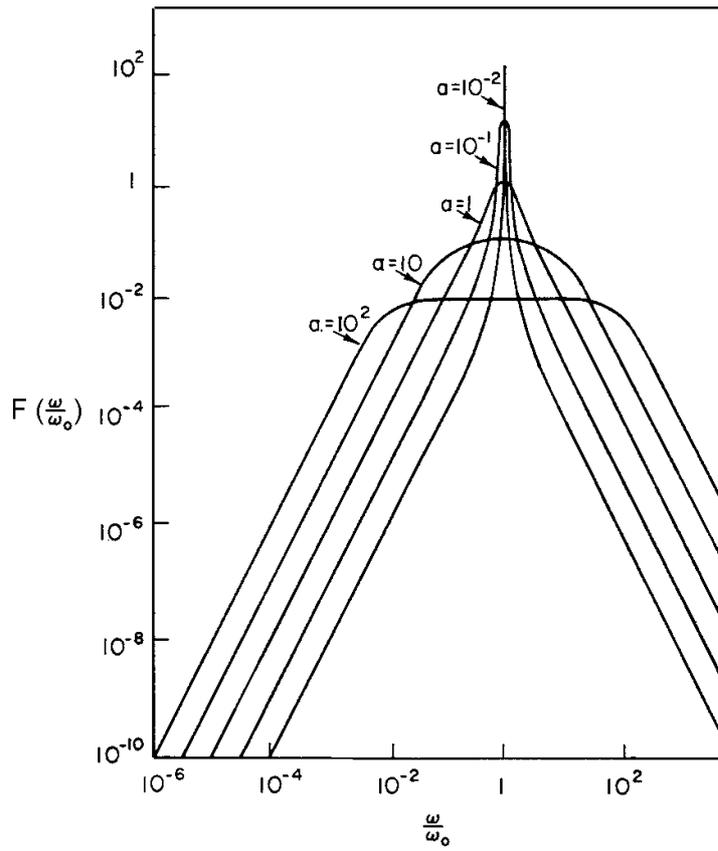


Abb. 3.7 Frequenzabhängigkeit der Dämpfung durch Einfluss von Versetzungen.

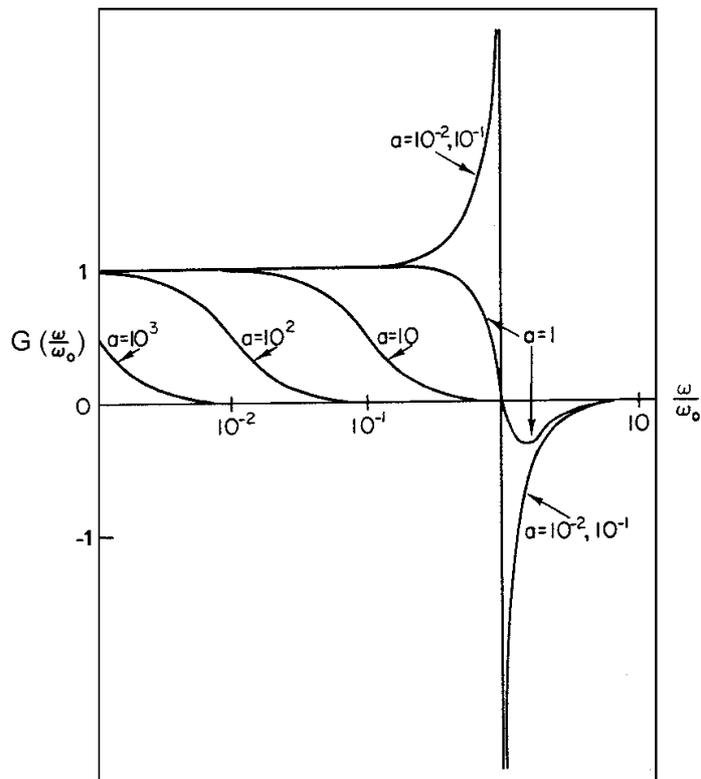


Abb. 3.8 Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten durch Versetzungen.

Schließlich muss noch ein Geometrie-Faktor Ω in die Gleichungen 3.60 und 3.61 bzw. 3.62 und 3.63 eingefügt werden, der zwei unterschiedliche Aspekte berücksichtigt. Zum einen liegen die Spannungen durch das Ultraschall-Feld nicht für alle Versetzungslinien in einer Gleitebene, und zum anderen sind zur Bewegung von Versetzungslinien Scherkräfte notwendig. Entsprechend sollten die Experimente zum Vibrating-String-Modell mit Scherwellen durchgeführt werden. Longitudinale Kräfte lassen sich aber in Scherkomponenten in den Gleitebenen zerlegen. Messungen haben gezeigt, dass die Ergebnissen von Experimenten mit longitudinalen oder mit Scherwellen das gleiche Ergebnis liefern, wenn man einen entsprechenden Orientierungsfaktor Ω berücksichtigt. Der entscheidende experimentelle Vorteil von Longitudinalwellen ist die kleinere Dämpfung, so dass die Messungen mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden können. Ω hat dann einen Wert von $\Omega = 0,04$ [85,86].

Die beiden Korrekturen der Linienlängenverteilung und des Orientierungsfaktors ändern jedoch nichts am frequenzabhängigen Verhalten von Dämpfung und Schallgeschwindigkeit.

Der am Anfang dieses Kapitels erwähnte starke Anstieg der Schallgeschwindigkeiten bei Messungen unter Druck lässt sich wie folgt erklären. Unter einer einsetzenden mechanischen Spannung beulen sich die Versetzungslinien wie in Abb. 3.6 aus, bis es schließlich zum Lösen von den schwachen Pinning-Punkten an Punktdefekten kommt. Es bleibt das sehr viel stärkere Pinning an Wechselwirkungspunkten von Versetzungslinien. Bei beginnender mechanischer Spannung verlängert sich also zunächst die Linienlänge L , während die Versetzungsliniendichte λ (ebenso wie der Geometrie-Faktor Ω) konstant bleiben. Letztere ändert sich erst bei starken mechanischen Spannungen, wenn plastische Deformation einsetzt.

Wie Gleichung 3.64 zeigt, kommt es mit dem Ansteigen der Linienlänge auch zu einem Anstieg der Schallgeschwindigkeitsänderung Δv . Ebenso ist ein deutliches Anwachsen der Dämpfung α zu erwarten.

4 Experimentelle Aufbauten

4.1 Das Ultraschallexperiment

Das Messverfahren

Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften der NiTi-Formgedächtnis Legierungen wurde das in Kapitel 3.2 erläuterte Messprinzip angewandt. Ein Ultraschallpuls wird in die Probe eingekoppelt, deren gegenüberliegende Stirnflächen plan und parallel geschliffen wurden. Gemessen wird die Laufzeit des an den Stirnflächen hin und her reflektiert Ultraschallpulses, aus der mit bekannter Probendicke die Schallgeschwindigkeit bestimmt wird.

Ein sehr empfindliches Messverfahren zur Bestimmung der Laufzeiten des Schallpulses ist das Puls-Echo-Verfahren. Abb. 4.1 zeigt den Aufbau der benutzten Puls-Echo-Apparatur. Ein Hochfrequenz-Sender erzeugt einen Hochspannungspuls ($U \leq 350 \text{ V}_S$) mit einer einstellbaren Frequenz zwischen 0,5 MHz und 90 MHz und einer Pulsdauer von 0,2 μs bis 5 μs . Typischerweise wurden Frequenzen zwischen 3 MHz und 8 MHz bei Pulsdauern von ca. 1 μs benutzt, so dass ein Ultraschallpuls zwischen 3 und 12 Periodendauern lang war. Dieser Hochspannungspuls wird mit Hilfe eines piezoelektrischen Transducers in einen Ultraschallpuls umgewandelt und über ein geeignetes Bondingmittel, das einen guten akustischen Kontakt gewährleisten soll, in die Probe eingekoppelt.

Der Ultraschallpuls wird an der Unterseite reflektiert und durchläuft die Probe zwischen den beiden parallelen Stirnflächen mehrfach. An der Oberseite wird dabei vom Transducer ein

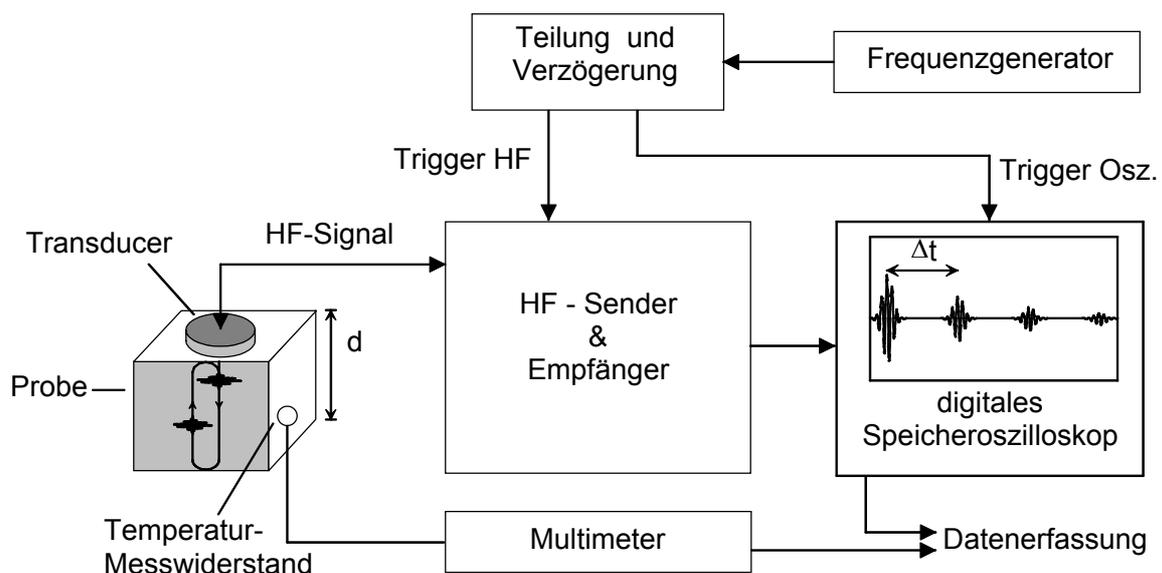


Abb. 4.1 Bockschaltbild der Ultraschallanlage für das Puls-Echo-Verfahren.

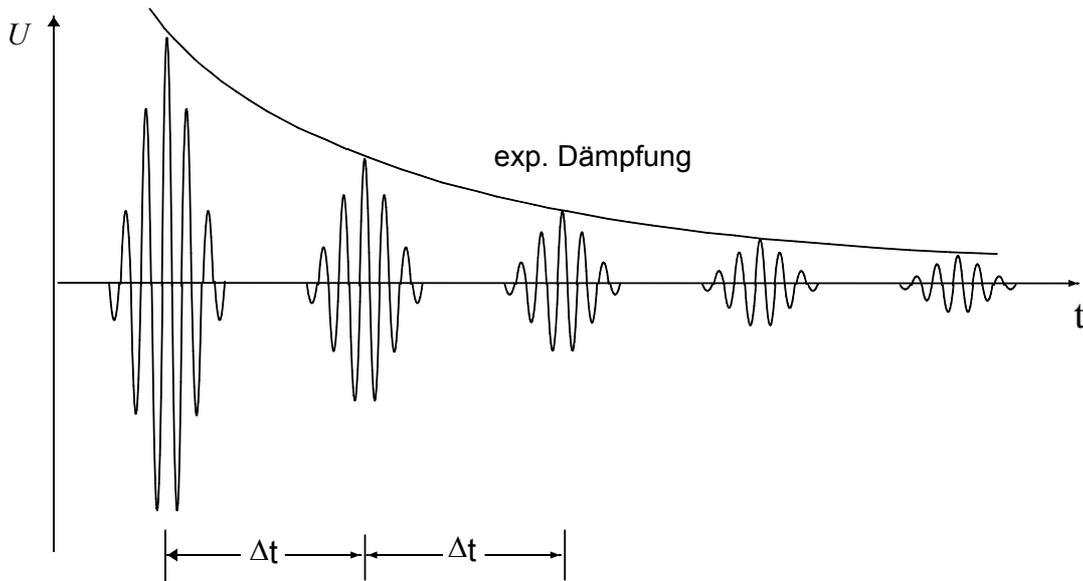


Abb. 4.2: Typischer Echozug beim Puls-Echo Experiment.

kleiner Anteil der Schallwelle ausgekoppelt und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Nach Verstärkung durch den Hochfrequenzverstärker wird das Signal einem Oszilloskop zugeführt und man kann eine Folge der hin und her reflektierten Echos beobachten (Abb. 4.2). Wegen der stets vorhandenen Dämpfung nehmen die Amplituden im Idealfall exponentiell ab.

Zur Bestimmung der Laufzeiten der Echos werden nun von dem digitalen Speicheroszilloskop Messdaten im Format Zeit : Elongation aus einem Zeitfenster von je $1 \mu\text{s}$ Dauer um das Maximum zweier geeigneter Echos zu einem PC übertragen und zusammen mit der durch Messwiderstand und Multimeter bestimmten Temperatur abgespeichert. Die eigentliche Bestimmung der Laufzeiten Δt geschieht erst nach der vollständigen (Temperatur- oder Druckabhängigen) Messung.

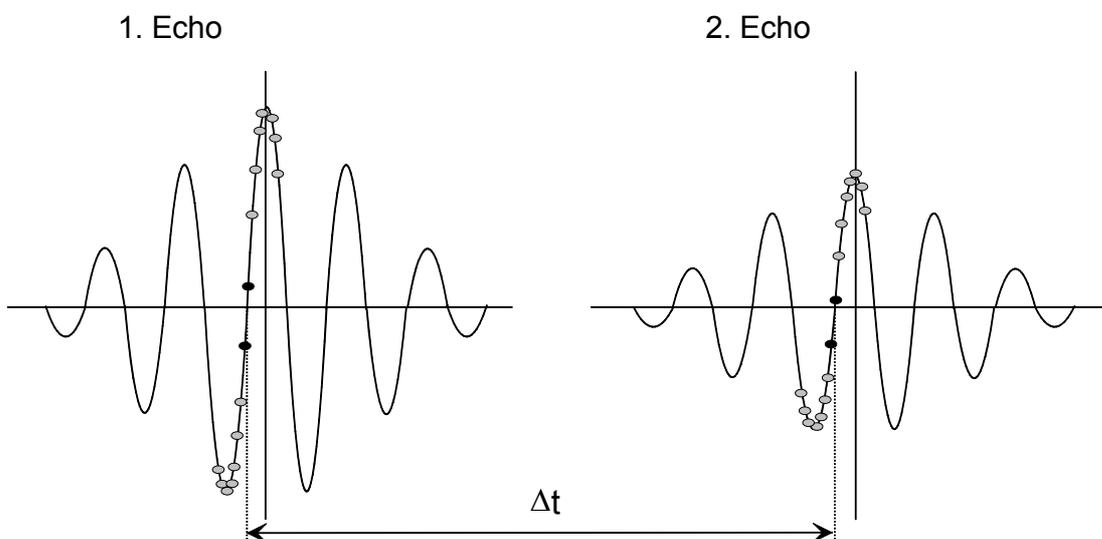


Abb. 4.3: Bestimmung des Überlapps durch lineare Interpolation zwischen je zwei Messpunkten in den benutzten Echos.

Das digitale Speicheroszilloskop liefert im Abstand von je 1 ns einen Spannungswert. Die Laufzeit der Echos wird durch lineare Interpolation zur Zeitachse zwischen je zwei Messpunkten vor und nach dem Nulldurchgang im ersten und zweiten Echo bestimmt (Abb. 4.3). Welche die korrespondierenden Nulldurchgänge in den benutzten Echos sind, wird durch Messungen bei Raumtemperatur bei mehreren Frequenzen und möglichst geringen Pulsbreiten ermittelt. Sind die Änderungen in den Laufzeiten zwischen zwei Messungen bei variierender Temperatur oder variierendem Druck deutlich kleiner als eine Periodendauer der Hochfrequenzschwingung, so kann die Auswertung ebenso wie die Messung weitestgehend automatisch stattfinden.

Die Schallgeschwindigkeiten v für die einzelnen Schwingungsmoden bestimmen sich dann aus den Laufzeiten Δt zu

$$v = \frac{2d}{\Delta t} \quad (4.1)$$

wobei d die Probendicke ist. Die zugehörigen elastischen Konstanten erhält man dann aus den Gleichungen (3.33) bzw. (3.35).

Da das Auslesen des Multimeters sowie das Speichern der Daten im Oszilloskop sehr schnell vor sich geht, andererseits die Änderungen der elastischen Eigenschaften vergleichsweise langsam vorgenommen wurde, ist es für die temperaturabhängigen Messungen nicht nötig die Temperatur während der Datenaufnahme durch eine Regelung konstant zu halten. Gemessen wurde daher in einer Temperaturdrift, wobei die Driftgeschwindigkeiten zwischen 2 K/min und 6 K/min lagen.

Piezelektrische Transducer

Zur Erzeugung der akustischen Schwingungen wurden vorwiegend Quarz- oder Bleizirkonat (PZT) -Transducer benutzt. Es handelt sich bei ihnen um einkristalline Plättchen, die in bestimmter Richtung aus dem Kristall herausgeschnitten wurden und deren Oberflächen poliert und mit einem Metallfilm bedampft sind. Je nach Orientierung der Kristallachsen (x-cut oder y-cut Transducer) können sie zu Dickenschwingungen oder zu Scherschwingungen angeregt werden (Abb. 4.4). Dabei ist aber zu beachten, dass die Scherschwingung keine reine Scherschwingung ist. Y-cut Transducer können daher auch zu Dickenschwingungen und

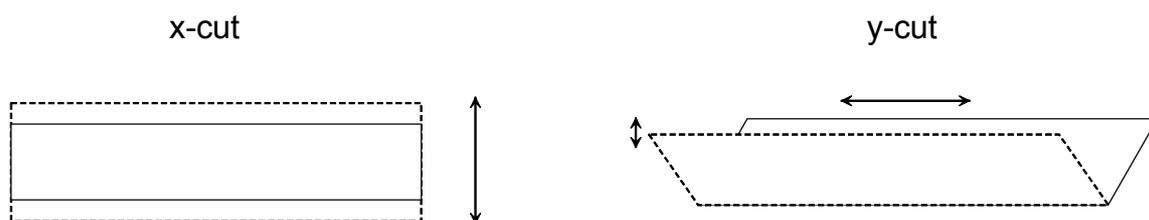


Abb. 4.4: Dicken- und Schermoden unterschiedlich geschnittener Transducer.

damit zur Erzeugung longitudinaler Wellen angeregt werden. Die Resonanzfrequenzen der transversalen und der longitudinalen Mode sind aber unterschiedlich, so dass durch Festlegen der Anregungsfrequenz die eine oder andere Mode ausgewählt werden kann. Da die Schallgeschwindigkeiten und damit die Echolaufzeiten von longitudinaler und transversaler Mode bei allen gemessenen Proben sehr unterschiedlich sind, konnte während des Experiments durch beobachten des Echozuges (Abb. 4.2) sehr einfach festgestellt werden, ob eine longitudinale oder eine transversale Mode angeregt wurde.

Piezoelektrische Transducer werden in Resonanz zumeist in der Grundschiwingung betrieben. Damit ist dann nur ein sehr schmaler Frequenzbereich verfügbar. Es ist aber auch möglich höhere harmonische Schwingungen mit ungradzahligen Vielfachen der Frequenz der Grundschiwingung anzuregen. Damit ist es möglich mit einem Schallkopf (bzw. Transducer) bei mehreren Frequenzen Messungen durchzuführen.

Für die Messung bei Raumtemperatur zur Bestimmung des Überlapps und für den Hochtemperatur-Aufbau und die Experimente unter Druck wurden Schallköpfe der Firma Krautkrämer benutzt, bei denen ein piezoelektrischer Transducer zur akustischen Impedanzanpassung und Bedämpfung in spezielle Materialien eingebettet ist. Durch diese Maßnahmen können sehr große Signale, eine hohe Empfindlichkeit und ein großer verfügbarer Frequenzbereich erreicht werden. Wegen der verwendeten Kunststoffe können diese Schallköpfe aber nur bei Raumtemperatur betrieben werden.

Zur akustischen Impedanzanpassung ist es nötig zwischen Probe und Transducer ein Bonding anzubringen, sodass kein Luftspalt verbleibt. Prinzipiell sind alle Flüssigkeiten, Fette oder Kleber als Bonding-Mittel geeignet. Gute Ergebnisse wurden mit Zweikomponenten- bzw. Sekundenklebern für Tieftemperaturmessungen, Vakuumfetten für die Druckmessungen sowie mit Hart- und Weichloten für die Hochtemperaturmessungen gemacht. Letztere schmelzen zwar bei höheren Temperaturen, stellen aber, solange der Siedepunkt noch nicht erreicht ist, sowohl flüssig wie auch fest ein gutes Bonding dar.

Der Tieftemperatur-Aufbau

Für Messungen bei tiefen Temperaturen stand ein Verdampferkryostat der Firma Cryovac zur Verfügung. Das doppelwandige System (Abb. 4.5) besteht aus einem äußeren und einem inneren Stahlrohr zwischen denen mit einer Turbopumpe ein Vakuum von 10^{-4} mbar erzeugt wird. Ein Strahlungsschild aus einer vergoldeten Folie sorgt für eine noch bessere Isolierung des Innenraums. Auf dem inneren Rohr ist eine Kühlschleife angebracht, durch die das Kühlmittel gepumpt wird. Ebenso ist hier eine Heizwicklung für Messungen mit steigenden Temperaturen angebracht. In das innere Rohr kann von oben der Probenhalter eingebracht werden, der im wesentlichen aus einem dünnen Rohr mit einem Kupferblock und einer Halterung besteht. Das in dem Rohr verlaufende Signalkabel endet in einem Stift, gegen den von unten mit Federkraft die Probe mit Transducer gedrückt wird. In dem Kupferblock ist möglichst nahe an der Probe ein Pt-100- sowie ein Kohlewiderstand zur Temperaturmessung angebracht. Die Umschaltung vom Pt-100 zum Kohlewiderstand erfolgt bei Temperaturen

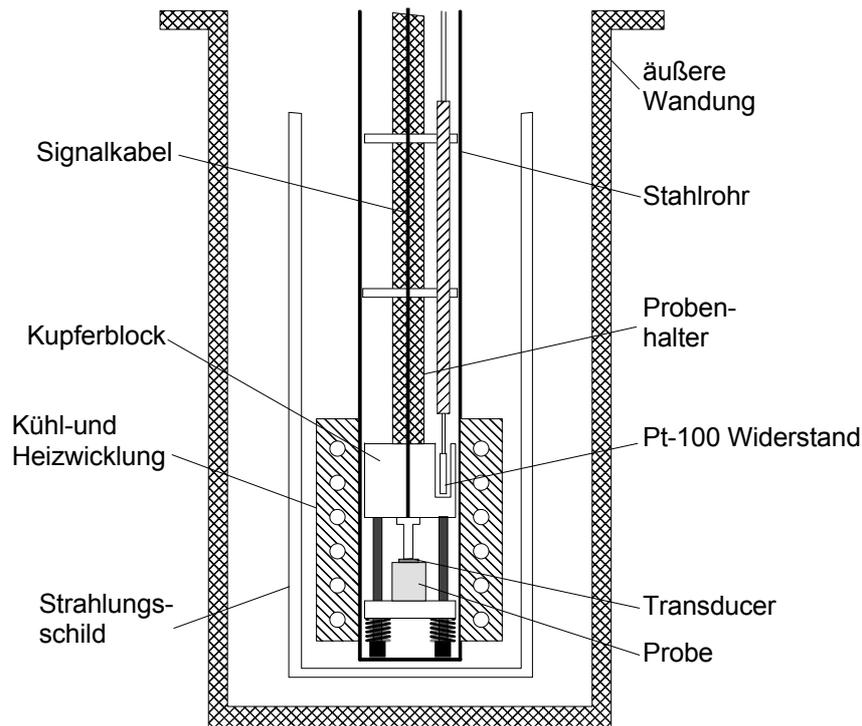


Abb. 4.5 Schematischer Aufbau des Kryostaten für Tieftemperaturmessungen.

unter 70 K. Um einen guten thermischen Kontakt zu erreichen herrscht im Probenraum eine Helium-Atmosphäre von ca. 500 mbar.

Der verwendete Kryostat hatte außerdem in der äußeren wie in der inneren Wandung Fenster, sodass die Probe ständig mit einem Mikroskop (mit großem Arbeitsabstand) und einer Kamera beobachtet werden konnte. Mit diesem Kryostaten konnten mit flüssigem Helium als Kühlmittel Messungen im Temperaturbereich zwischen ca. 10 K und 400 K durchgeführt werden.

Der Hochtemperatur-Aufbau

Das Problem bei der Messung der elastischen Konstanten zu hohen Temperaturen mit dem oben beschriebenen Aufbau ist, dass der Transducer im Falle von Quarz bei ca. 850 K seine piezoelektrischen Eigenschaften verliert. Bei Bleizirkonat liegt diese Temperatur bei ca. 500 K. Aus diesem Grunde wurde eine Anordnung entsprechend Abb. 4.6 aufgebaut. Der Transducer wird hier nicht direkt auf die Probe aufgebracht, sondern zwischen beiden befindet sich ein Edelstahlstab zur Trennung. Die Probe auf der einen Seite wird in einem Ofen geheizt, während der Transducer außerhalb des Ofens mit einer Wasserkühlung auf Raumtemperatur gekühlt wird. Auf diese Art ist es möglich statt eines einfachen Transducers einen sehr viel empfindlicheren Schallkopf zu benutzen.

Die Ultraschallwellen laufen durch den Stahlstab, werden teilweise an der Grenzfläche zur Probe reflektiert, dringen aber wegen der guten akustischen Impedanzanpassung zwischen Probe und Stab durch ein metallisches Bonding auch zu einem großen Teil in die Probe ein. Die Welle läuft wieder in der Probe zwischen beiden Oberflächen hin und her, wobei jedes Mal ein Teil der Energie in den Stahlstab zurück eingekoppelt wird. Am Schallkopf erhält man ein Signal ähnlich dem von Abb. 4.2 mit dem Unterschied, dass das erste Echo erst nach der Laufzeit durch den Stahlstab entsteht. Aus diesem Grund kann der Triggerpuls für das Speicheroszilloskop gegen den für den HF-Sender verschoben werden (siehe Abb. 4.1). Gemessen wird der zeitliche Abstand zwischen dem Echo von der Grenzfläche Stahlstab-Probekörper und dem 1. Echo von der Rückseite der Probe. Die Inhomogenität der Temperatur in dem Stab beeinflusst beide Echos in gleicher Weise, so dass das Signal nur Informationen über die Laufzeit in der Probe und damit über deren elastische Eigenschaften trägt.

Als Bonding haben sich für hohe Temperaturen das niedrig schmelzende Indium ($T_S=157^\circ\text{C}$) oder übliche Hart- und Weichlote bewährt. Da NiTi schon bei sehr niedrigen Temperaturen an der Oberfläche die sehr stabilen Titanoxide bildet, ist ein einfaches Löten mit diesem Material nicht möglich. Die gemessenen Proben wurden daher vorher mit einer sehr dünnen Goldschicht (wenige μm) bedampft, die wegen der gegen die Probendicke (einige mm) geringen Stärke, ebenso wie das Bonding, keine Auswirkung auf das Messergebnis hat. Als Alternative bewährte sich die Möglichkeit den Stahlstab durch einen NiTi-Stab zu ersetzen und im oberen Teil eine ‚Probe‘ zu definieren, indem der Stab quer angesägt wurde. Man erhält so von der Sägestelle wie auch vom Stabende eine Echo, das zur Auswertung genutzt werden kann.

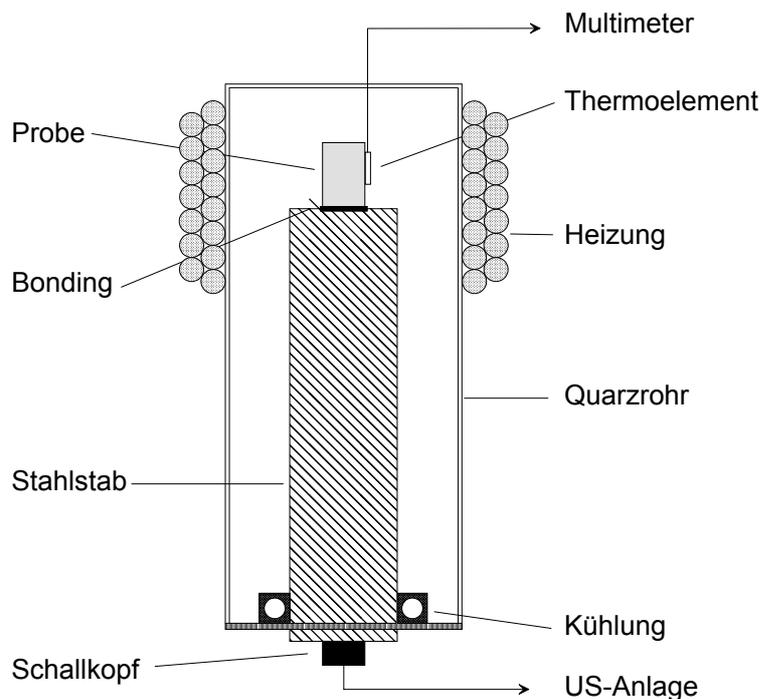


Abb. 4.6 Schematischer Aufbau der Apparatur für Hochtemperaturmessungen.

Die Druckeinrichtung

Zur Messung von Schallgeschwindigkeiten unter uniaxialem Druck, um elastische Konstanten dritter Ordnung zu bestimmen, werden in der Regel Drücke von 100-200 MPa benutzt. Da bei NiTi die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung erst bei Drücken von einigen 100 MPa einsetzt, wurde eine Presse benutzt, die die erforderlichen Spannungen aufbringen kann. Abb. 4.7 zeigt den Aufbau der benutzten Apparatur.

Um einerseits die Stempel und die Probe nicht zu beschädigen und um andererseits eine gute mechanische Kopplung an den polierten Oberflächen der Probe zu erreichen, wurden ebenfalls polierte Blöcke aus gehärtetem Stahl zwischengelegt. Die Probenoberflächen wurden gefettet, damit die Probe bei der elastischen Ausdehnung quer zur Druckrichtung auf den Stahlblöcken gleiten konnte um so eine möglichst homogene Spannungsverteilung in der Probe zu erreichen. Es konnte in zwei Konfigurationen gemessen werden: die Schallwelle konnte parallel zur Druckrichtung (Abb. 4.7a) oder senkrecht zur Druckrichtung (Abb. 4.7b) eingekoppelt werden. Um in Konfiguration a) den Transducer (bzw. den Schallkopf) nicht zu beschädigen, wurden zusätzlich Distanzstücke angebracht. Die Anwesenheit des unteren Stahlblocks beeinträchtigte die Messung wie auch bei den Hochtemperaturmessungen nicht, da nur die Echos von der Probenober- und Unterseite ausgewertet wurden.

Mit einer digitalen Messuhr und einem geeigneten Messwerkzeug konnte außerdem die Probendicke während der Druckmessung in beiden Konfigurationen registriert werden.

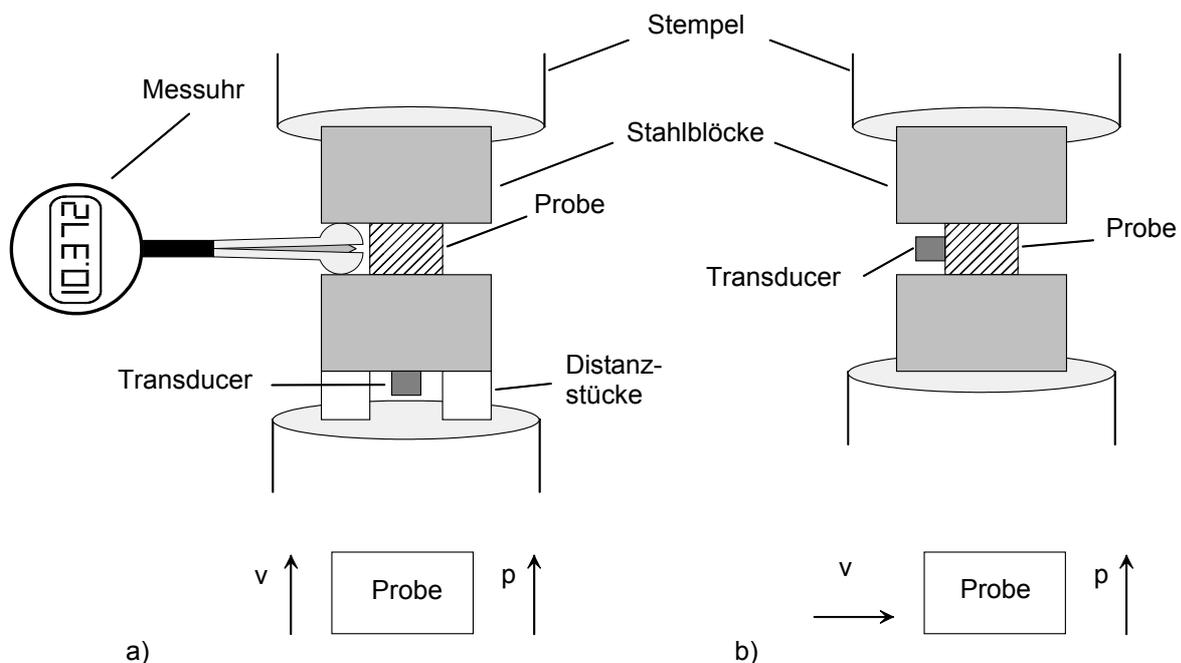


Abb. 4.7: Apparatur zur druckabhängigen Messung der Schallgeschwindigkeit in zwei unterschiedlichen Konfigurationen a) parallel und b) senkrecht zur Druckrichtung.

Oberflächenwellen

Zur Erzeugung von akustischen Oberflächenwellen sind verschiedene Verfahren möglich. Ein sehr verbreitetes Verfahren, neben der Ausnutzung des thermoelastischen Effekts bei Puls-Laser-Heizung der Oberfläche oder Aufdampfen von Interdigital-Transducern auf piezoelektrische Materialien, ist die Umwandlung von longitudinalen in Oberflächen-Wellen an der Grenzfläche zweier Medien.

Ähnlich wie in der Optik gilt auch in der Akustik beim Übergang einer Welle aus dem Medium 1 in das Medium 2 das Snellius'sche Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{c_2}{c_1} \quad (4.2)$$

Im Gegensatz zur Optik kann hier aber an der Grenzfläche eine Modenkonzersion stattfinden, so dass die Ausbreitungsgeschwindigkeiten c_1 und c_2 nicht allein durch das Medium, sondern auch dadurch bestimmt sind, um was für eine Schwingungsmode es sich handelt. Aus einer einfallenden longitudinalen Welle können also 3 gebrochene Wellen entstehen: eine longitudinale, eine transversale und eine Oberflächenwelle. Für die Oberflächenwelle muss natürlich $\alpha_2 = 90^\circ$ sein. Wenn die Geschwindigkeiten der longitudinalen Welle in Medium 1 c_{1L} ist und die der Oberflächenwelle in Medium 2 c_{2O} , so ergibt sich für den benötigten Einfallswinkel α_1 :

$$\alpha_1 = \arcsin \frac{c_{2O}}{c_{1L}} \quad (4.3)$$

Realisiert wird der Einfall unter dem Winkel α_1 mit einem Keil mit dem Fußwinkel α_1 (Abb. 4.8). Hierbei ist zu beachten, dass der Winkel von der Oberflächenwellengeschwindigkeit des Substratmaterials abhängt, so dass für jede Probe ein anderer Keil hergestellt werden muss.

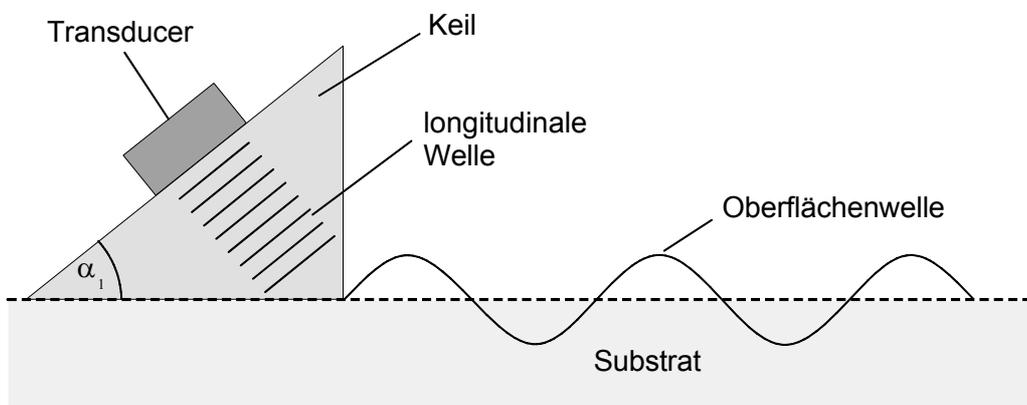


Abb. 4.8 Prinzip der Erzeugung von Oberflächenwellen durch Modenkonzersion.

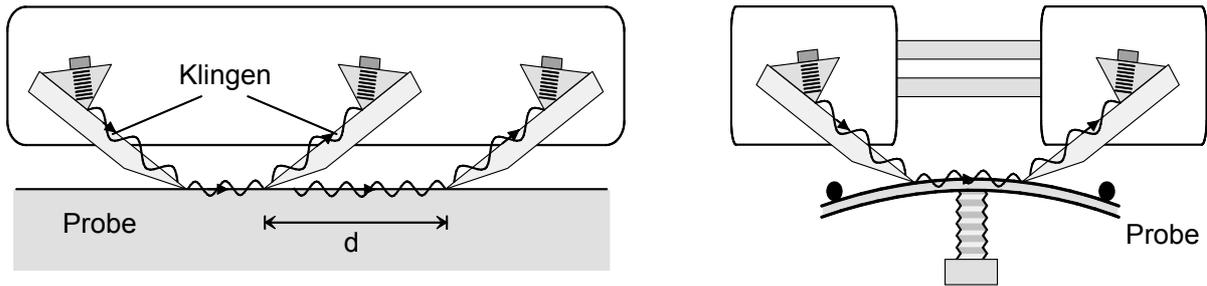


Abb. 4.9 Die benutzten 3- und 2-Klingenschallköpfe zur Messung von Oberflächenwellen.

Oberflächenwellen sind einerseits sehr empfindlich auf die Oberflächenbeschaffenheit (Schmutz führt zu starker Dämpfung, Kratzer zu Streuung), andererseits können sie bei Kontakt der Oberflächen von einem Körper auf den anderen laufen. Diesen Effekt macht man sich zunutze um Klingenschallköpfe für Oberflächenwellen zu herzustellen.

Die Keile mit den longitudinalen Transducern werden hier fest auf Edelstahlklingen montiert (Abb. 4.9). Dadurch ist eine optimale Anpassung des Winkels α_1 und eine optimale akustische Impedanzanpassung möglich. Durch ankoppeln der eigentlichen Probe an die Klappen kann dann mit den Oberflächenwellen in Transmission, z.B. zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten gearbeitet werden.

Für die Experimente standen zwei Typen von Klingenschallköpfen zur Verfügung. Bei dem 3-Klingenkopf dient eine Klinge als Sender und zwei weitere zur Detektion der Oberflächenwellen. Der Vorteil dieses Schallkopfs ist, dass sich die Schallgeschwindigkeit direkt aus der Zeitdifferenz der Signale der beiden Detektor-Klingen und des Abstandes d der Klingenkanten ergibt, während die Laufzeit der Wellen auf den Klappen selbst keinen Einfluss hat. Bei dem 2-Klingenkopf muss die Laufzeit der Oberflächenwellen auf den Klappen durch Variation des Klingenabstandes bestimmt und bei der Messung von der gesamten ermittelten Laufzeit abgezogen werden. Der Vorteil dieses Schallkopfes ist, dass auch Messungen an gebogenen Oberflächen möglich sind.

4.2 Auswertung der elastischen Messungen

Berechnung der elastischen Konstanten und Fehlerbetrachtung

Die elastischen Konstanten werden in den vorliegenden Experimenten mit Volumenwellen mit Hilfe der Gleichung (siehe Gleichungen (3.33) bzw. (3.35) und Gleichung (4.1)):

$$C = \rho v^2 = \rho \frac{4d^2}{t^2} \quad (4.4)$$

bestimmt. Bei Raumtemperatur wird die Dichte ρ durch eine Wägung in Wasser und in Luft und die Dicke d mit Hilfe einer Messuhr bestimmt. Die Fehler in den Messgrößen bestimmen

sich durch die Reproduzierbarkeit bei der Wägung in Wasser (Luftblasen) bzw. die Genauigkeit in der Parallelität der Oberflächen. Der Fehler in der Bestimmung der Laufzeit t ergibt sich vor allem aus der Frage, ob der Überlapp richtig bestimmt wurde. Da sich die Pulse auf ihrem Weg durch die Probe verformen können, ist es möglich, dass die Laufzeit um eine Periodendauer falsch bestimmt wird. Durch Messung bei verschiedenen Frequenzen mit unterschiedlichen Periodendauern wurde versucht diese Fehlerquelle auszuschalten. Es bleibt dann eine Unsicherheit in der Laufzeitbestimmung von der Größenordnung der Samplerate des Speicheroszilloskops.

Tabelle 4.1 gibt eine Zusammenstellung der typischen Zahlenwerte der gemessenen Größen und den entsprechenden Fehlern. Angegeben sind hier die Laufzeiten der longitudinalen Moden; für die transversalen Moden sind sie um einen Faktor 4 zu größer.

Größe	Betrag x	absoluter Fehler Δx	relativer Fehler $\Delta x/x$
Dichte	6500 kg/m ³	20 kg/m ³	3·10 ⁻³
Dicke	10 mm	10 μm	1·10 ⁻³
Laufzeit	2 ms	0,4 μs (Überlapp)	2·10 ⁻⁴
Laufzeit	2 ms	2 ns (Zeitmessung)	1·10 ⁻⁶

Tabelle 4.1: Messgrößen und Fehler bei der Bestimmung der elastischen Konstanten.

Aus der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung ergibt sich daraus für den Fehler in den gemessenen elastischen Konstanten:

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2} \quad (4.5)$$

$$\frac{\Delta C}{C} = 4 \cdot 10^{-3}$$

Für die longitudinalen Moden ergibt sich damit ein absoluter Fehler von etwa 1 GPa, für die langsameren transversalen Moden mit den kleineren Werten der elastischen Konstanten etwa 0,2 GPa. Diese Messfehler sind von Bedeutung, wenn Messungen an unterschiedlichen Proben bei gleicher Temperatur miteinander verglichen werden sollen.

Zur Beurteilung der Temperaturabhängigkeit der Messungen ist zu beachten, dass Dichte, Dicke und Überlapp nicht für jede Temperatur neu bestimmt wurden. Es wurde vielmehr an die Ergebnisse der Raumtemperaturmessung angeschlossen. Da Dichte und Dicke temperaturabhängig sind, muss zur Beurteilung dieses Einflusses Gleichung (4.4) umgeschrieben werden

$$C = \frac{m \cdot f}{t^2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{m \cdot f}{t^2} \cdot \frac{1}{d_0 \cdot \left(1 + \int \alpha(T) dT\right)} \quad (4.6)$$

Dabei ist m die Probenmasse, d die temperaturabhängige Probendicke und d_0 die Probendicke bei Raumtemperatur. f ist ein Geometriefaktor, der die Volumenabweichung bei nicht-würfelförmige Proben berücksichtigt und $\alpha(T)$ der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient. Der relative Fehler in der Probendicke d ist also gegeben durch das Integral in Gleichung (4.6).

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α ist im Martensit $6,6 \cdot 10^{-6}$ 1/K und im Austenit $11 \cdot 10^{-6}$ 1/K [87]. Beim Phasenübergang tritt außerdem eine Kontraktion von $\Delta l/l = 18 \cdot 10^{-4}$ auf. Damit ergibt sich über den Messbereich der Tieftemperaturmessungen von ca. 10 K bis 400 K, in dem dann auch der Phasenübergang liegt, eine maximale Dickenänderung von $\Delta d/d = 2 \cdot 10^{-3}$ durch den Einfluss der Temperatur. Im Hochtemperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1000 K (aber oberhalb der martensitischen Umwandlung) ist diese Dickenänderung $\Delta d/d = 8 \cdot 10^{-3}$.

Da im Hochtemperaturbereich der thermische Ausdehnungskoeffizient α konstant ist, wurden die Messdaten hier um die thermische Ausdehnung korrigiert. Im Tieftemperaturbereich ist α nicht konstant, außerdem bereitet die Längenkontraktion durch die martensitische Phasenumwandlung bei unterschiedlichen Temperaturen Schwierigkeiten bei der genauen Korrektur der Messdaten. Weil aber der Fehler $\Delta d/d$ durch den Einfluss der Temperatur recht klein ist (in der Größenordnung der Ungenauigkeit der Probenpräparation), konnte hier auf eine Korrektur verzichtet werden.

Betrachtet man den Verlauf einer temperaturabhängigen Messung bei einer bestimmten Probe, so liegt der Überlapp für alle Temperaturen fest und der Fehler in der Zeitmessung allein ist so klein dass, sich der relative Fehler während einer Messung aus der Unsicherheit in der Probendicke zu $\Delta C/C = 2 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Die Temperaturen konnten mit einer Genauigkeit von unter 0,5 K bestimmt werden.

Die Fehlerbetrachtung der elastischen Konstanten bei Raumtemperatur und in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt also, dass bei den longitudinalen Moden sowohl die Position der Messkurve auf der Abszisse, wie auch der Verlauf der Kurve jeweils mit einer Unsicherheit von ca. 1 GPa behaftet sind. Bei den transversalen Moden beträgt dieser Wert 0,2 GPa.

Bestimmung der Dämpfung

Im Idealfall ist die Ultraschallwelle exponentiell gedämpft (Abb. 4.2) und die Ortsabhängigkeit der Amplitude ist gegeben durch

$$u(x) = u_0 \cdot \exp(-\alpha x) \quad (4.7)$$

Die Dämpfungskonstante α lässt sich bestimmen, indem man bei bekannter Probendicke d die Amplituden zweier aufeinanderfolgender Echos u_1 und u_2 ermittelt aus

$$\alpha = \frac{\ln(u_1/u_2)}{2d} \quad (4.8)$$

Leider zeigte sich im Experiment oft nicht der ideale Verlauf der Echoamplituden aus Abb. 4.2. Der exponentielle Abfall war gestört und einige der Echos waren verformt mit einem Minimum in der Einhüllenden. Die Ursache für dieses Verhalten lag darin, dass recht große Transducer verwendet werden mussten, um auswertbare Echos zu erhalten. Da der Probendurchmesser in der Regel nur um einen Faktor 3-4 größer war als der Durchmesser des Transducers, konnten Reflexionen von den Seitenwänden der Probe mit den direkten Echos interferieren und Störungen im Amplitudenverlauf verursachen.

Dieser Effekt ist empfindlich auf eine asymmetrische Platzierung des Transducers auf der Probe. Er macht sich vor allem bei den späteren Echos bemerkbar. Dort, wo die Dämpfung bestimmt wurde, wurde durch sehr sorgfältige Probenpräparation darauf geachtet, dass mindestens 5 Echos auswertbar waren.

5 Probencharakterisierung

Bei den in dieser Arbeit benutzten Proben handelt es sich zum größten Teil um polykristalline Materialien. Es standen auch einige wenige Einkristalle zur Verfügung. In diesem Kapitel soll eine Zusammenfassung der grundlegenden Eigenschaften der Proben gegeben werden.

5.1 Polykristalline Proben

Binäre Legierungen

Ein Großteil der NiTi-Proben waren im Rahmen der SFB 459 kommerziell erworbene Legierungen der Typen Leg S (superelastisch) Leg M (medium/Medizin) und Leg H (hochtemperatur). Aus den mitgelieferten Informationen gehen die nominellen Zusammensetzungen der Einwaagen hervor. Die Ungenauigkeiten, die sich aus den eingewogenen Massen und der Massen der Legierung ergibt, liegt bei allen Proben bei etwa 0,2 at%. Die angegebenen Konzentrationen sind zusammen mit den aus DSC-Messungen bestimmten Phasenübergangstemperaturen für den lösungsgeglühten Zustand in Tabelle 5.1 eingetragen. Nach einigen thermischen Zyklen liegen sie etwas tiefer. Die Unsicherheiten in der Bestimmung der Übergangstemperaturen liegen je nach Form der DSC-Kurve bei 1-2 K, die der Dichte bei ca. 20 kg/m³.

Name	at% - Ni	M _s (DSC)	M _f (DSC)	A _s (DSC)	A _f (DSC)	Dichte ρ
Leg H	49,3± 0,2 nominell	357 K	325 K	359 K	391 K	6410 kg/m ³
Leg M	50,1 ± 0,2 nominell	314 K	289 K	324 K	350 K	6440 kg/m ³
Leg S	50,8 ± 0,2 nominell	257 K	226 K	256 K	289 K	6490 kg/m ³
Leg 50,7	50,7 ± 0,1 chem. Analyse	252 K	223K	250 K	280 K	6500 kg/m ³

Tabelle 5.1 Ni-Konzentrationen, Übergangstemperaturen und Dichten der untersuchten polykristallinen Proben.

Die gekauften Legierungen wurden in Form von Stangen von ca. 10 mm Durchmesser und 500 mm Länge geliefert. Da die Umwandlungstemperaturen bei NiTi sehr empfindlich von der Ni-Konzentration abhängen, wurde die Homogenität der Stangen geprüft, indem von beiden Enden Proben entnommen wurden, an denen mit DSC-Messungen die Übergangs-

temperaturen bestimmt wurden. Die Ergebnisse lagen durchweg in einem Bereich von 4 K, was auf eine gute Homogenität schließen lässt.

Alle Legierungen wurden in Kohlenstoff-Tiegeln erschmolzen, was dazu führt, dass ein recht großer Kohlenstoff-Anteil, zumeist als TiC-Hartphasen in Form von kleinen Körnchen, vorhanden ist. Durch lichtmikroskopische Untersuchungen wurde versucht deren relativen Anteil in allen Legierungstypen zu bestimmen. Abb. 5.1 zeigt die Ergebnisse. Neben den Polierspuren ist deutlich zu erkennen, dass die Legierung von Typ Leg S einen höheren Hartphasenanteil hat. Außerdem ist zu erkennen, dass die Probe vom Typ Leg H schon bei Raumtemperatur ein martensitisches Oberflächenrelief zeigt, was in Übereinstimmung mit den gemessenen Übergangstemperaturen ist.

Ein weiterer Probenotyp, an dem viele Experimente gemacht wurden, war ebenfalls eine superelastische NiTi-Legierung mit 50,7 at% Ni, die aber schon zur Verfügung stand bevor Zugang zu den oben beschriebenen Materialien bestand. Von dieser Legierung existiert eine chemische Analyse, so dass die Zusammensetzung hier besser bekannt ist. Ebenso wie bei den oben besprochenen Legierungstypen gibt es auch hier einen recht hohen Anteil an TiC-Hartphasen und ebenso ist die Homogenität der Legierung zufriedenstellend. Auch die Untersuchungsergebnisse dieser Legierung vom Typ Leg 50,7 sind in Tabelle 5.1 bzw. Abb. 5.1 wiedergegeben.

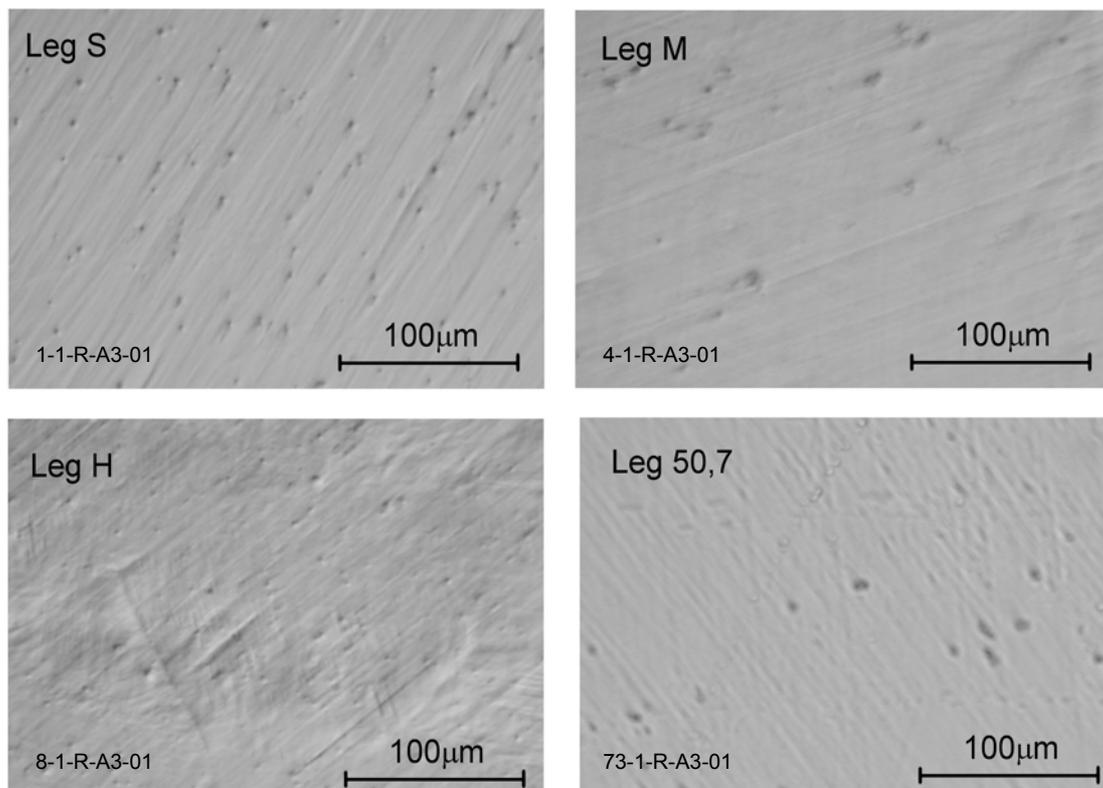


Abb. 5.1 Lichtmikroskopische Aufnahmen polierter Proben der untersuchten Legierungstypen zu Bestimmung des Hartphasenanteils.

Aus den gemessenen Werten der Übergangstemperaturen und der Dichten erkennt man, dass die Konzentrationsangaben der Legierungstypen Leg S und Leg 50,7 mit 50,8 at% Ni und 50,7 at% Ni nicht konsistent sind. Beachtet man aber die Ungenauigkeiten der angegebenen Konzentrationen ist diese Diskrepanz zu erklären.

Im Rahmen des SFB war es notwendig aus Gründen der Identifizierbarkeit und Übersicht beim Austausch von Proben unter verschiedenen Arbeitsgruppen eine einheitliche Probenomenklatur zu entwickeln, mit der jede einzelne Probe identifiziert und zugeordnet werden kann. Daher hat jede in dieser Arbeit verwendete Probe eine eigene Nummer. Wegen der guten Homogenität der Legierungen und damit guten Reproduzierbarkeit einerseits und dem Umstand, dass hier nur sehr einfache thermomechanische Bearbeitungen vorgenommen wurden andererseits, soll aber im folgenden der Einfachheit halber im Text auf die genaue Probenbezeichnung zugunsten der Angabe des Legierungstyps (Leg S, Leg M, Leg H, Leg 50,7) verzichtet werden. Im Anhang sind aber zu jeder Abbildung und Tabelle die verwendete Probe und Probennummer verzeichnet. Ebenso enthalten die Diagramme die Angabe der Probennummer.

Neben den Übergangstemperaturen und dem relativen Anteil an Hartphasen wurden auch die Dichte für jede Legierung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind ebenfalls in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Ternäre Legierungen

Die untersuchten ternären Legierungen enthalten neben Ni und Ti noch die Elemente Hf, Fe oder Nb.

Die untersuchten NiTiHf-Legierungen wurden aus den Basislegierungen der Typen Leg S, Leg M und Leg H unter Zugabe von 10at% Hf erschmolzen.

Die NiTiNb- Probe wurde im Projekt B3 des SFB 459 hergestellt und enthielt zusätzlich zur NiTi-Basislegierung mit 50 at% Ni einen Niob-Anteil von 9 at%. Ebenso enthielt die NiTiFe-Probe einen Eisen-Anteil von 4 at% in einer Basislegierung mit 50,5 at% Ni.

5.2 Einkristalline Proben

In der Anfangsphase dieser Arbeit wurde versucht selbst Einkristalle zu ziehen. In der Arbeitsgruppe von Herrn Bach, Experimentalphysik IV bestehen reichhaltige Erfahrungen mit der Zucht von Einkristallen unterschiedlicher Metalle. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht Einkristalle ausreichender Größe herzustellen. Die Resultate enthielten Kristallite von max. 3 mm Kantenlänge, was für Ultraschall-Untersuchungen zu klein ist.

Aus einer Kooperation wurden mir aber drei Einkristalle leihweise für Ultraschall-Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Sie hatten nominelle Ni-Konzentrationen von 50,2 at% Ni, 50,7 at% Ni und 50,8 at% Ni. DSC-Messungen zeigten insbesondere bei den beiden Ni-reichen Proben sehr breite Peaks, aus denen eine genaue Bestimmung der Übergangs-

temperaturen kaum möglich war. Die abgeschätzten Martensit-Starttemperaturen M_S sind $M_S(50,2 \text{ at\% Ni}) = 259 \text{ K}$, und $M_S(50,8 \text{ at\% Ni}) = 216 \text{ K}$. Bei der Probe mit 50,7 at% Ni war eine Abschätzung der Martensit-Starttemperatur aus der DSC-Messung nicht möglich. Wegen der geringen Probenmassen war auch eine genaue Dichtebestimmung nicht möglich. Zur Auswertung der elastischen Messungen wurden die Dichten der polkristallinen Proben benutzt.

Untersuchungen an der Mikrosonde ergaben, dass insbesondere die Probe mit 50,7 at% Ni neben Ni und Ti einen erhöhten Anteil an Ti_2NiX enthält, wobei sich nicht eindeutig klären ließ, ob das dritte Element X Sauerstoff oder Kohlenstoff oder beides ist. Lichtmikroskopische Untersuchungen an den polierten Oberflächen zeigten bei den beiden Proben mit dem höheren Ni-Gehalt ein auffälliges Muster von Punkten und Streifen (Abb. 5.2) das auf die Verunreinigungen zurückzuführen ist.

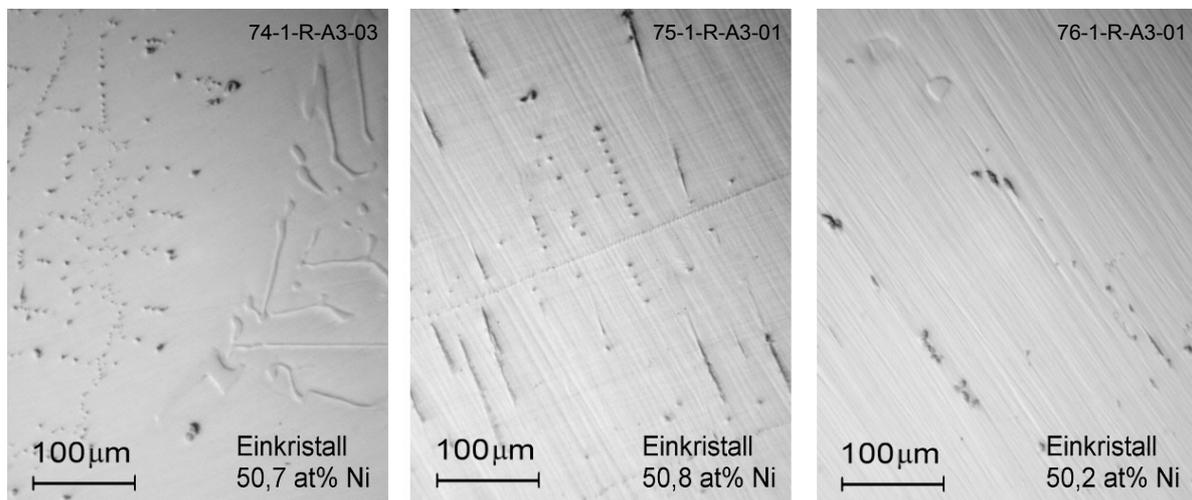


Abb. 5.2 Lichtmikroskopische Aufnahmen der untersuchten Einkristalle.

6 Temperaturabhängige Messungen

Zur vollständigen Beschreibung der elastischen Eigenschaften eines kubischen Materials wie NiTi sind wie in Kapitel 3 erläutert drei unabhängige einkristalline elastische Konstanten nötig. Da die Herstellung von einkristallinen NiTi-Proben ausreichender Größe sehr schwierig ist, wurde eine systematische Untersuchung der elastischen Eigenschaften an polykristallinen Proben durchgeführt, während einige weitere Aspekte an den wenigen verfügbaren einkristallinen Proben untersucht wurden.

6.1 Temperaturabhängigkeit einkristalliner elastischer Konstanten

Um alle drei unabhängigen kubischen elastischen Konstanten bestimmen zu können, muss ein Einkristall in 110-Richtung orientiert sein (siehe Tabelle 3.1). Von den 3 NiTi-Einkristallen, die für diese Arbeit zur Verfügung standen, waren 2 in 100-Richtung orientiert. Da sie mir nur leihweise überlassen waren und noch für andere Untersuchungen benutzt werden sollten, war es nicht möglich eine 110-Ebene herauszupräparieren, wodurch die ohnehin schon kleinen Kristalle noch kleiner geworden wären. Die dritte Probe konnte in 110-Richtung präpariert werden.

Alle Einkristalle wurden vor der Messung lösungsgeglüht, indem sie in einem Quarzglasröhrchen unter Argon-Atmosphäre im Ofen bei 1000°C für eine Stunde geheizt wurden. Das Röhrchen wurde dann in einem kalten Wasserbad zerbrochen, um die Proben schnell abzukühlen.

Messungen an Ni_{50,2}Ti_{49,8}

Der Einkristall mit einer Zusammensetzung von Ni_{50,2}Ti_{49,8} war in 100-Richtung orientiert. Daher konnten nur die beiden einkristallinen elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} gemessen werden. Die Ergebnisse zeigt Abb. 6.1.

Bei der elastischen Konstante C_{44} ist im Austenit mit sinkender Temperatur ein deutliches aufweichen bis zu einer Temperatur von 255 K festzustellen. DSC-Messungen an der Probe zeigte in recht guter Übereinstimmung eine Martensit-Starttemperatur von $M_S = 259$ K. Wie bei NiTi zu erwarten sollten durch den Übergang von der B2- in die B19'-Struktur beide transversalen elastischen Konstanten C_{44} und C' weich werden. An dieser Probe kann wegen der 100-Orientierung leider nichts über das Verhalten von C' ausgesagt werden. Es ist zu beachten, dass unterhalb von M_S durch die Phasenumwandlung keine kubische Symmetrie mehr vorliegt. Vielmehr beginnt die Probe hier in einen quasi-polykristallinen Zustand überzugehen. Die Mode, mit der C_{44} gemessen wurde, liefert unterhalb M_S nur noch eine über viele Kristallrichtungen gemittelte Information. Die Daten sollen aber zum späteren Vergleich mit den Messungen an den polykristallinen Proben hier mit angegeben werden.

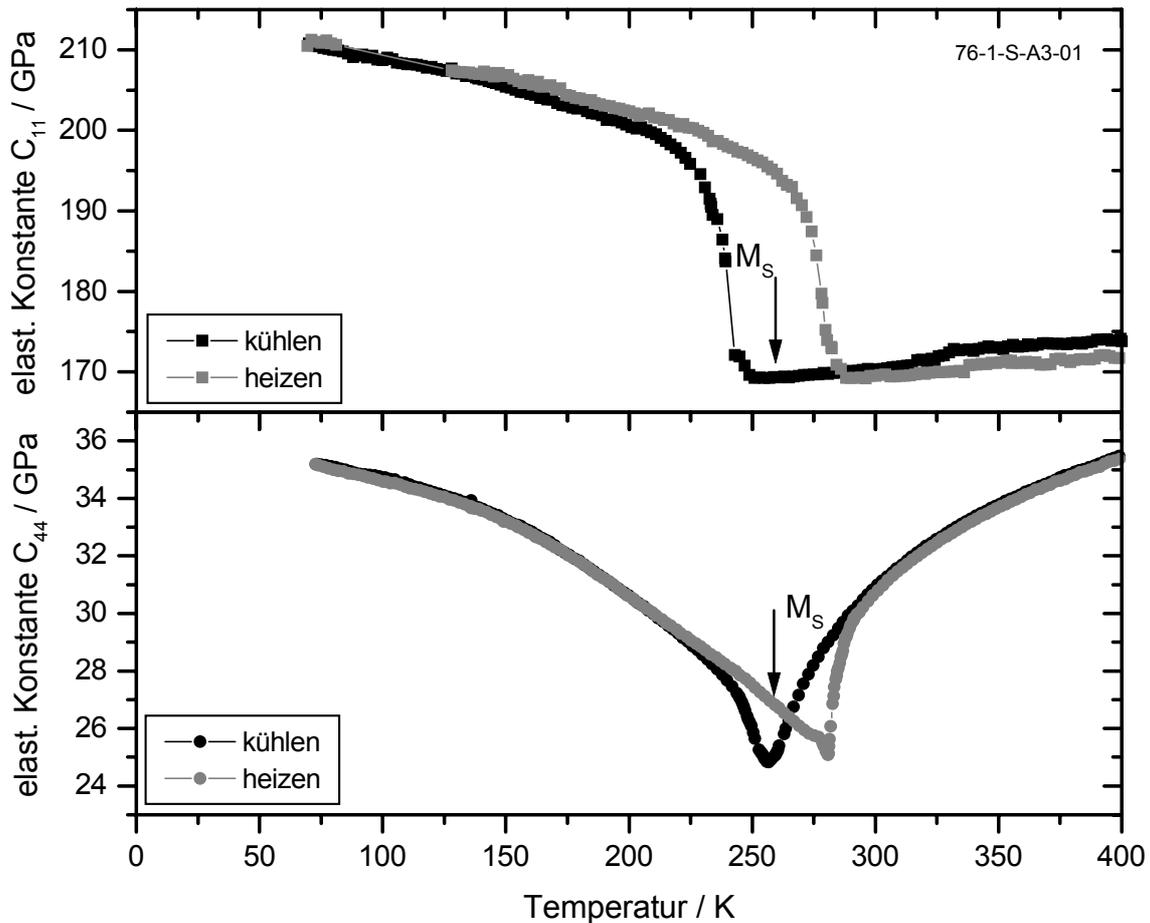


Abb. 6.1 Temperaturverhalten der einkristallinen elastischen Konstanten C_{44} und C_{11} von $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{49,8}$. Unterhalb von $M_S = 259$ K geben die Daten nicht mehr die genannten Moden wieder.

Die elastische Konstante C_{11} zeigt einen sprunghaften Anstieg mit sinkender Temperatur bei ca. 250 K. Auch hier gibt die gemessene Mode unterhalb von M_S nicht das Verhalten von C_{11} wieder. Aus Gründen der Übersicht sind die Daten für Temperaturen unterhalb von M_S aber dennoch in Abb. 6.1 eingezeichnet. Dass der Phasenübergang bei dieser Mode tiefer liegt, als bei C_{44} hat seine Ursache darin, dass sich die Phasenübergangstemperaturen durch die Entstehung von Versetzungen mit zunehmenden Zyklenzahlen nach unten verschieben. Dieser Effekt ist bei Einkristallen größer als bei polykristallinen Proben.

Im Austenit entspricht die elastische Konstante C_{11} dem Elastizitätsmodul in 100-Richtung (siehe Kapitel 3.1). Spannungs-Dehnungs-Messungen an Einkristallen aus der Literatur [88] entnimmt man für die Steigung im linearelastischen Bereich unterhalb der Plateauspannung einen Wert von ca. $E_{100} = 70$ GPa bei 295 K bei einer Probe mit 50,8 at% Ni.

Auch bei kleinen äußeren Spannungen σ können sich aber durch Anwesenheit von Defekten lokal so hohe Spannungen aufbauen, dass die Probe in kleinen Bereichen schon

umwandelt. Da die Transformationsverzerrung ε_T aber so viel größer ist als die elastische Dehnung ε_{el} ($\varepsilon_T \approx 10\%$, $\varepsilon_{el} \approx 0,5\%$), reicht schon ein kleiner Anteil umgewandelten Materials, um den Elastizitätsmodul $E_{100} = \sigma / \varepsilon_{gesamt}$ drastisch zu verkleinern. Dieser Effekt spielt wegen der quasi spannungsfreien Messung des Elastizitätsmoduls beim Ultraschall-Experiment keine Rolle. So ist die Diskrepanz der Ergebnisse mit beiden Messmethoden zu erklären.

Messungen an $\text{Ni}_{50,8}\text{Ti}_{49,2}$

Der Einkristall mit einer Zusammensetzung von $\text{Ni}_{50,8}\text{Ti}_{49,2}$ war ebenfalls in 100-Richtung orientiert. Daher konnten auch hier nur die beiden einkristallinen elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} gemessen werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.2 dargestellt.

Auch diese Probe zeigt einen sprunghaften Anstieg der elastische Konstante C_{11} bei einer Temperatur von ca. 168 K. DSC-Messungen ergaben aber eine Martensit-Starttemperatur von $M_S = 216$ K. Dabei ist anzumerken, dass die DSC-Messungen in dem vorliegenden Zustand

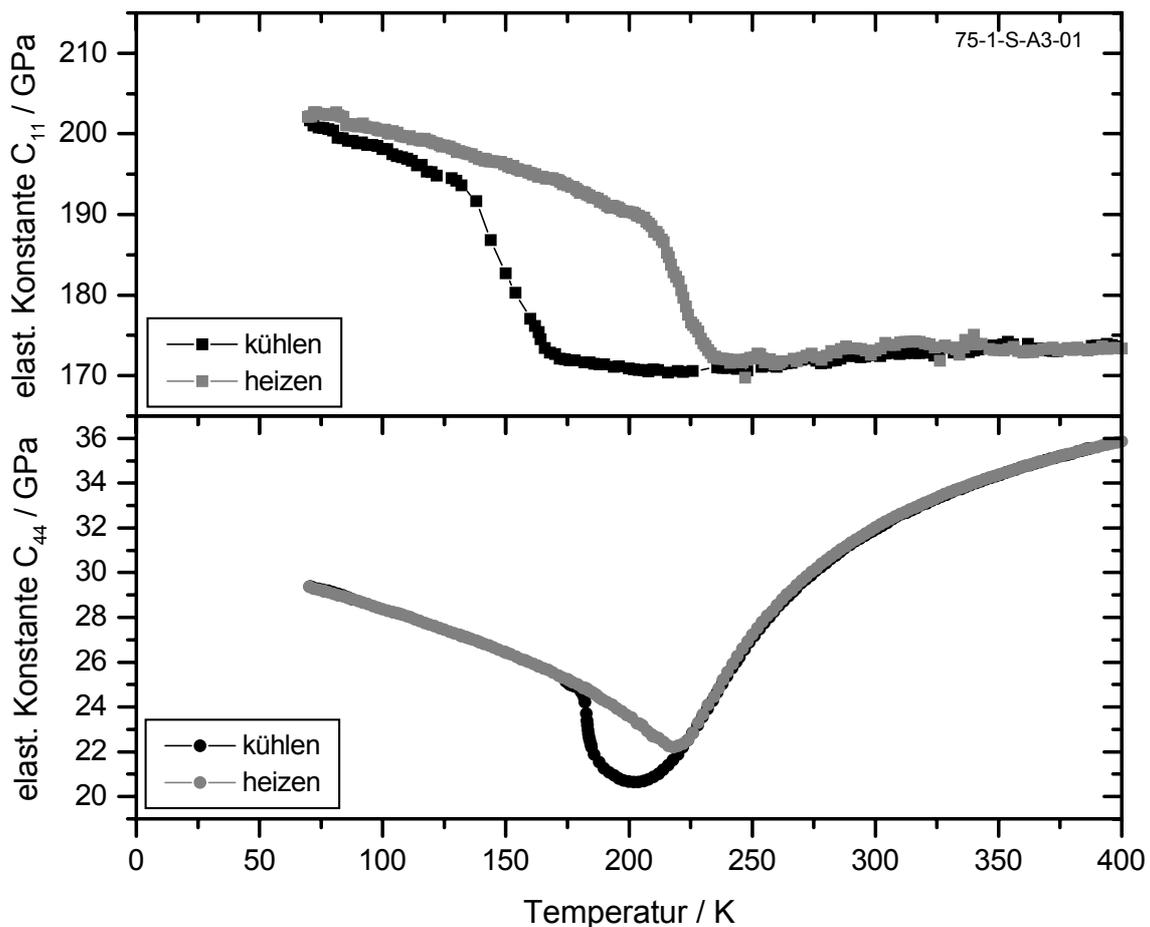


Abb. 6.2 Temperaturverhalten der einkristallinen elastischen Konstanten C_{44} und C_{11} von $\text{Ni}_{50,8}\text{Ti}_{49,2}$. Unterhalb von ca. 240 K geben die Daten nicht mehr die genannten Moden wieder.

nicht selbst gemacht werden konnten, vielmehr wurden sie mit der Probe mitgeliefert.

Die elastische Konstante C_{44} zeigt wie auch die Probe mit 50,2 at% Ni im Austenit ein ausgeprägtes Weichwerden. Während man im Martensit auch wieder einen Anstieg der gemessenen Mode findet, zeigt sich im Bereich des Phasenübergangs ein deutlich anderes Verhalten. Beachtet man auch das Verhalten der Echoamplituden, dann zeigt sich, dass bei dieser Probe ein zweistufiger Phasenübergang stattfindet. Ab ca. 240 K ereignet sich ein Übergang in die R-Phase, auf den bei ca. 180 K ein weiterer martensitischer Übergang in die endgültige monokline Phase folgt. Da die Probe nicht zerstört werden konnte, im ganzen aber zu groß war, um eine DSC-Messung im derzeitigen Zustand durchzuführen, konnte so leider keine weitere Information über die Transformationssequenz erhalten werden.

Als Ursache für das Auftreten der R-Phase kommen unterschiedliche Möglichkeiten in Frage, die eine Verspannung der Austenit-Matrix hervorrufen (siehe Kapitel 2.2). Zum einen können das Versetzungen sein, die z.B. durch thermisches Zyklieren eingebracht werden können. Die unmittelbar vorausgehende Wärmebehandlung bei 1000°C für eine Stunde hat sich aber bei NiTi bewährt um die Anzahl von Versetzungen, die bei den hohen Temperaturen sehr mobil sind, auf ein kleines Maß zu reduzieren.

Eine weitere Methode einen R-Phasen Übergang zu induzieren ist das zulegieren von einem kleinen Eisenanteil. Untersuchungen an der Mikrosonde zeigten aber nur das Vorhandensein von Ni und Ti ohne Spuren von Eisen.

Zwar zeigten Untersuchungen am Raster-Elektronenmikroskop einen deutlichen Anteil an Hartphasen (große Körner), die aller Erfahrung nach die Zusammensetzung TiC haben, allerdings ist der Hartphasenanteil bei der Probe mit 50,2 at% Ni in etwa gleichem Maße vorhanden ohne dass ein R-Phasenübergang auftritt. Auch sind diese Hartphasen in der Regel nicht kohärent zur Matrix und führen daher auch nicht zu Verspannungen, die ihrerseits die R-Phase begünstigen.

Schließlich kann die R-Phase durch Erzeugung von Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen durch eine Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 300°C und 600°C induziert werden. Diese Methode ist gerade bei Ni-reichen Legierungen wie der vorliegenden sehr effektiv. Durch die Wärmebehandlung bei 1000°C sollten aber gerade diese Ausscheidungen aufgelöst worden sein.

Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass die Oxide oder Karbide mit der Zusammensetzung Ti_2NiX für den beobachteten R-Phasenübergang verantwortlich sind. Zwar ist nicht geklärt, ob diese Art von Defekten kohärent zur Matrix ist und diese verzerrt, die Beobachtungen an den untersuchten Einkristallen weisen aber auf solch einen Effekt hin.

Messungen an $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$

Der Einkristall mit einer Zusammensetzung von $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ war der einzige, der in 110-Richtung orientiert war. An ihm konnten drei unabhängige einkristalline elastische Konstanten gemessen werden, aus denen dann alle weiteren bestimmt werden können. Die Ergebnisse

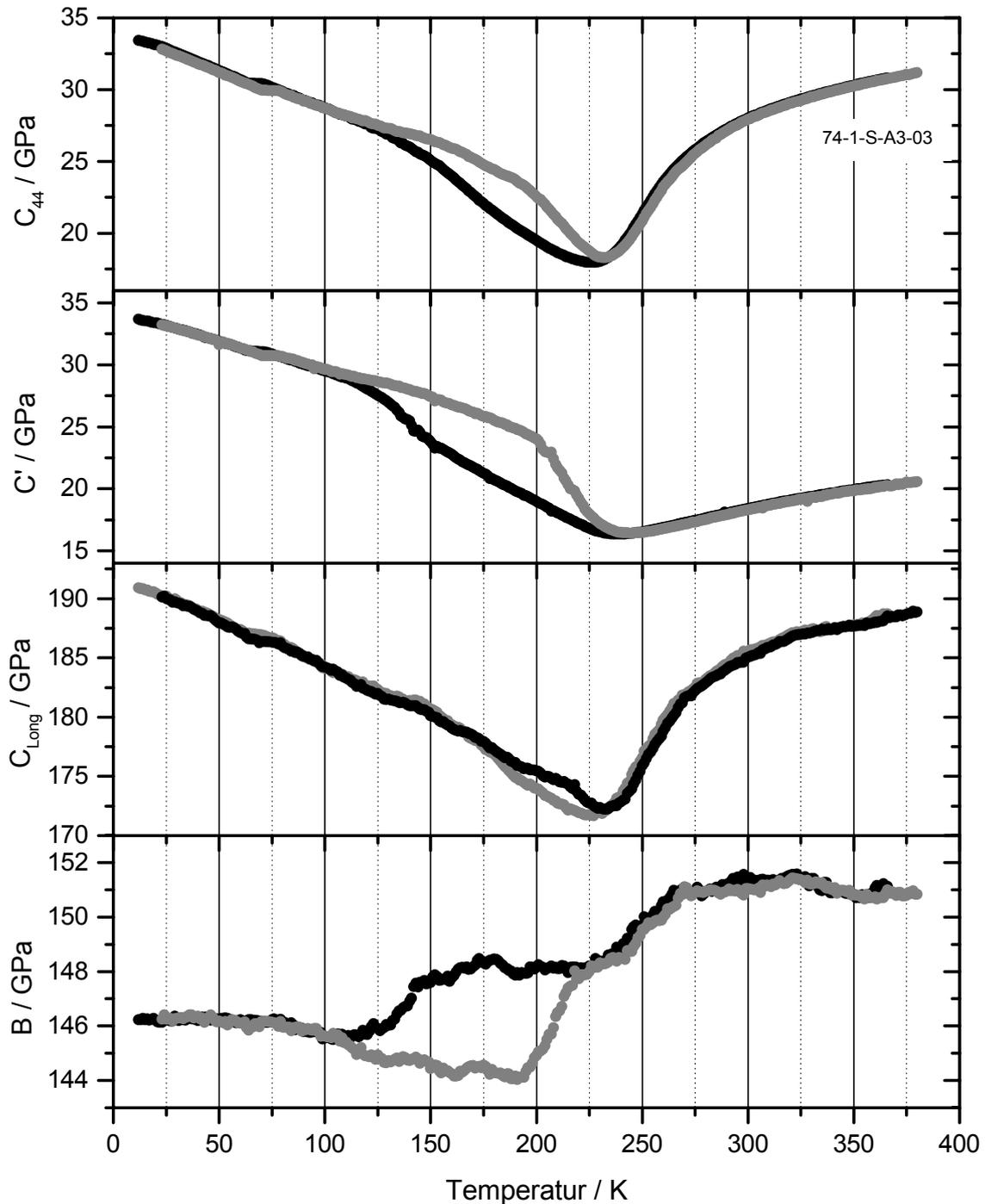


Abb. 6.3 Temperaturverhalten der gemessenen einkristallinen elastischen Konstanten C_{44} , C' und C_L und des berechneten Kompressionsmodul B von $\text{Ni}_{50,7}\text{Ti}_{49,3}$. Unterhalb von ca. 240 K geben die Daten nicht mehr die genannten Moden wieder.

der Messungen der drei in 110-Richtung messbaren Moden C_{44} , C' und C_L sind in Abb. 6.3 zusammen mit dem errechneten Kompressionsmodul B dargestellt.

Auch bei dieser Probe zeigen beide scher-elastischen Konstanten C_{44} und C' im Austenit ein deutliches premartensitisches soften, wobei sich bei C_{44} unterhalb von ca. 300 K die Steigung noch einmal ändert. Zwischen ca. 225 K und 100 K zeigen alle elastischen Konstanten

ein Hystereseverhalten. Unterhalb von 100 K findet man dann wieder ein normales Verhalten der elastischen Konstanten.

Betrachtet man den Kompressionsmodul B , so fällt hier deutlich die stufenförmige Änderung in 2 Schritten auf. Aber auch in den scher-elastischen Konstanten und besonders im Verhalten der Echoamplituden fallen zwei Anomalien auf. Die erste deutet beim Kühlen auf einen Phasenübergang zwischen 270 K und 225 K hin und die zweite auf einen weiteren zwischen 150 K und 100 K. DSC-Messungen an einem kleinen Stück der Probe zeigten auch einen sehr breiten Peak mit einer Start-Temperatur von ca. 275 K, der bei 160 K wesentlich steiler wurde. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass ein zweistufiger Phasenübergang von der kubischen in die monokline Phase über eine rhomboedrische Zwischenphase stattfindet.

Auch bei dieser Probe tritt wieder trotz Lösungsglühen ein R-Phasenübergang auf. Der Temperaturbereich, in dem die R-Phase vorkommt, ist hier deutlich gegenüber der Probe mit 50,8 at% Ni vergrößert. Beachtet man den Anteil der Fremdphasen (Abb. 5.2) und den Bereich der R-Phase bei allen drei einkristallinen Proben, so liegt die Vermutung nahe, dass der große Anteil der Verunreinigungen den Effekt verursacht.

Aus den gemessenen elastischen Konstanten konnten die beiden einkristallinen elastischen Konstanten C_{11} , C_{12} , die elastische Anisotropie A sowie der mittlere Elastizitätsmodul für den polykristallinen Fall E berechnet werden (Abb. 6.4).

Diskussion

Die Schermoduln der Probe mit 50,7 at% Ni, insbesondere aber C' , der den martensitischen Phasenübergang induziert, zeigen in den Abb. 6.1 bis 6.3 das Temperaturverhalten, das aus der eindimensionalen Landau-Theorie zu erwarten ist. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur zeigt sich ein Aufweichen durch den Einfluss anharmonischer Beiträge und in der Martensit-Phase ist ein normales elastisches Verhalten mit einem Anstieg der elastischen Konstante mit der Temperatur. Zu beachten ist, dass die Proben im Martensit quasi-polykristallin, im Austenit aber einkristallin sind. Daher können die Beiträge der elastischen Konstanten in beiden Bereichen eigentlich nicht miteinander verglichen werden.

Wegen des quasi-polykristallinen Zustandes im Martensit ist zu erwarten, dass die Messungen der C_{44} - und der C' -Mode, die sich ja nur durch die Polarisationsrichtung unterscheiden, das selbe Ergebnis liefern. Tatsächlich nimmt die elastische Anisotropie $A=C_{44}/C'$ in Abb. 6.4 im martensitischen Zustand den Wert 1 an. Im Bereich der R-Phase ist der Wert von A zwar klein, aber mit 1,05 vom isotropen Fall doch deutlich unterschieden. Da auch die R-Phase in einem Phasenübergang erster Ordnung durch unkoordinierte Nukleation entsteht, weist die kleine Anisotropie doch auf eine Vorzugsrichtung in der Probe, vermutlich durch die Oxide/Karbide, hin,

Es besteht die Möglichkeit, dass das System im Bereich der martensitischen Hysterese allein durch die bei der Messung eingekoppelte Ultraschall-Welle aus der metastabilen Poten-

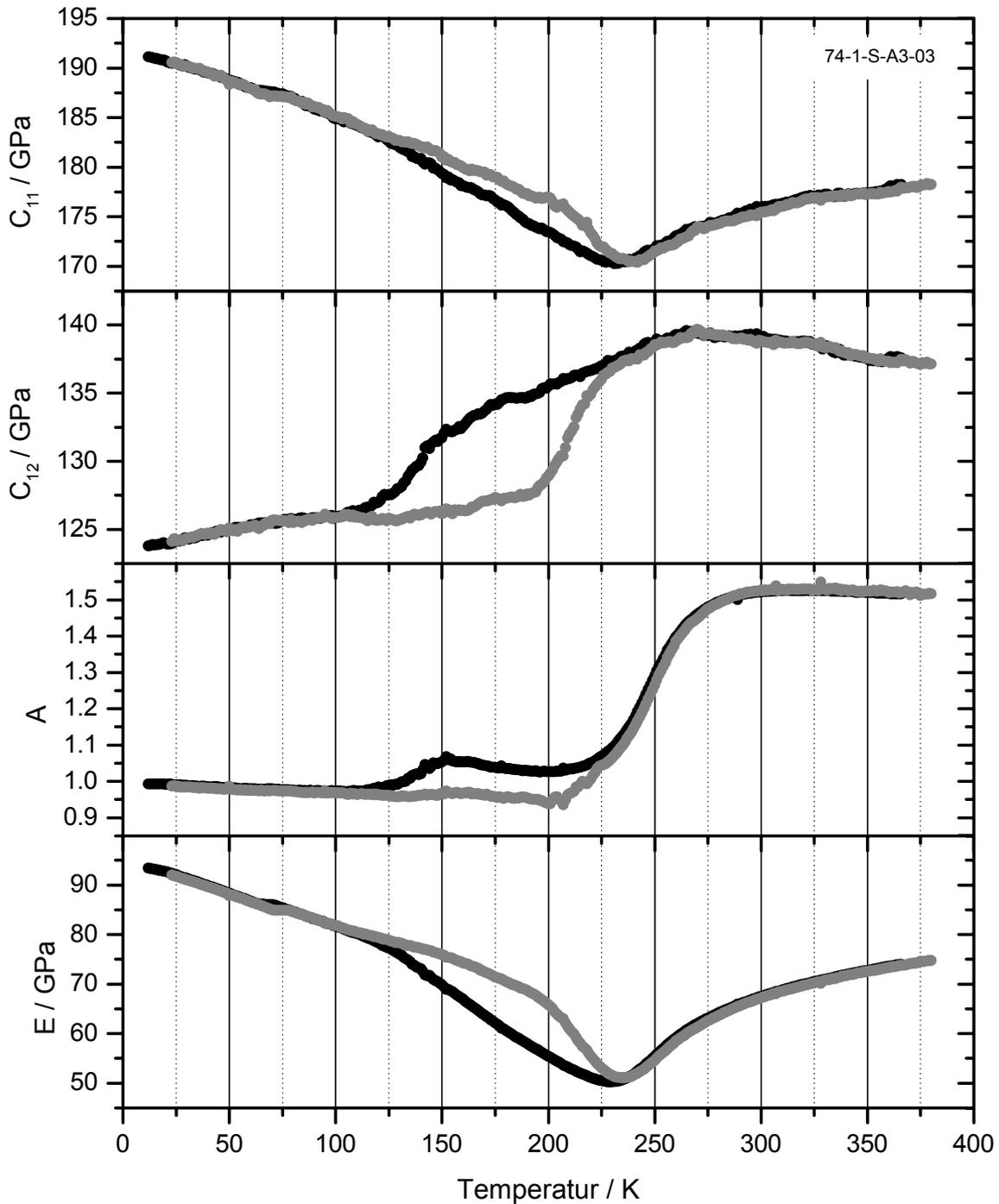


Abb. 6.4 Temperaturverhalten der berechneten einkristallinen elastischen Konstanten C_{11} und C_{12} und der elastischen Anisotropie A von $\text{Ni}_{50,7}\text{Ti}_{49,3}$. Unterhalb von ca. 240 K geben die Daten nicht mehr die genannten Moden wieder.

tialmulde des Austenits über die Barriere in den Martensit gehoben wird (Abb. 2.18). Untersuchungen des akustoplastischen Effekts [89] an $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{47}\text{Re}_1$ ergaben eine Längenänderung einer Probe unter Spannung von maximal 8% des Gesamtplateaus der martensitischen Umwandlung bei Einschalten eines Ultraschallfeldes mit einer Leistung von 10 kW. Bei den

hier verwendeten Leistungen im Bereich von μW ist der zusätzliche Martensitanteil durch das Schallfeld also vernachlässigbar.

Der Kompressionsmodul B zeigt in Abb. 6.3 oberhalb der Phasenübergangstemperatur kein Weichwerden, was bei einem nicht volumeninduzierten Phasenübergang auch nicht erwartet wird. Bei der Phasenübergangstemperatur selbst findet man einen Sprung, der aber wegen der nur sehr kleinen Volumenzunahme beim martensitischen und beim R-Phasenübergang nur zu einer Abnahme des Kompressionsmoduls um insgesamt ca. 5% führt. Unterhalb findet man weiter ein Ansteigen mit sinkender Temperatur.

Aus Abb. 6.3 kann man insbesondere beim Heizen erkennen, dass der Kompressionsmodul B in der Martensit-Phase das normale quasiharmonische Verhalten zeigt, wie man es bei Materialien, die keinen Phasenübergang zeigen, erwarten würde (siehe Kapitel 3.4): der lineare Anstieg mit fallender Temperatur geht unterhalb der Debye-Temperatur Θ_D in einen konstanten Verlauf über. Aus Abb. 6.3 ergibt sich eine Debye-Temperatur von ca. 150 K. Die Abweichung von dem Wert aus Messungen der Wärmekapazität [90] (210 K) ist durch die schlechte Auflösung des Temperaturverhaltens von B zu erklären.

Dass bei der transversalen elastischen Konstanten C_{44} und C' der Übergang zum konstanten Verlauf bei tiefen Temperaturen nicht zu beobachten ist, hat seine Ursache in den großen anharmonischen Beiträgen, die das quasiharmonische Verhalten überdecken. Die longitudinale elastische Konstante C_L hat, ebenso wie der Elastizitätsmodul E , neben Beiträgen des Kompressionsmoduls auch Beiträge der Schermoduln (Gleichungen 3.28 und 3.38). Daher ist auch hier der quasiharmonische Verlauf mit konstanten Werten bei ganz tiefen Temperaturen nicht zu beobachten.

Vergleicht man die elastischen Konstanten C_{44} und C_{11} beider Einkristalle mit 50,2 at% Ni, und mit 50,8 at% Ni, so findet man eine recht gute Übereinstimmung oberhalb der Phasenübergangstemperaturen. Im martensitischen Bereich zeigt sich aber, dass die Probe mit 50,8 at% Ni sehr viel weicher ist als die Probe mit 50,2 at% Ni. Der Unterschied ist aber nicht auf die Konzentration zurückzuführen, sondern auf den Einfluss der Verunreinigungen.

Teilchen, die kohärent zur Austenit-Matrix sind, aber bei der martensitischen Transformation nicht mit umwandeln, bilden sie zusammen mit den sie umgebenden Spannungsfeldern ein großes Hindernis. Man erhält so im Martensit eine Probe, die im Vergleich zu einem Material ohne Hindernisse, erheblich verspannt ist. Diese sehr großen Eigenspannungen führen in Verbindung mit den ebenfalls großen Werten der elastischen Konstanten dritter Ordnung zum Aufweichen der gemessenen Kurven.

Der Vergleich der Ergebnisse der Schermoduln mit Literaturdaten [29,30,31] zeigt ein qualitativ sehr ähnliches Verhalten von C' und C_{44} im Austenit. Während C' einen etwa linearen Abfall aufweist, zeigt sich jeweils ein stärkeres Temperaturverhalten bei C_{44} . Im Martensit zeigt sich in [30] eine sehr viel größere Zunahme der elastischen Konstante der Mode von C' als bei den vorliegenden Messungen, allerdings weisen dort die großen Unterschiede der Messergebnisse beider transversalen Moden im Martensit ebenfalls auf das

Vorliegen einer großen Anisotropie hin. Dieser Umstand, wie auch die großen Unterschiede der Beträge der bestimmten elastischen Konstanten in der Literatur und der hier vorliegenden Messungen zeigen, dass die Frage der Qualität der verwendeten Einkristalle für die Resultate der elastischen Konstanten entscheidend ist. Auf den Vergleich der hier gemessenen Schermoduln untereinander und mit den Werten der polykristallinen Proben soll in Kapitel 6.4 weiter eingegangen werden.

6.2 Richtungsabhängigkeit polykristalliner elastischer Konstanten

Bei Anwendung der Elastizitätstheorie für isotrope Körper wird oft davon ausgegangen, dass polykristalline Proben als gute Näherung für isotropes Material angesehen werden können. Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten polykristallinen NiTi-Legierungen sind aber fast ausschließlich technische Materialien, die bedingt durch den Herstellungsprozess (Strangpressen, Walzen) eine Vorzugsrichtung haben. Aus diesem Grund wurde zunächst die Richtungsabhängigkeit der elastischen Konstanten bei den verwendeten Proben untersucht.

Probe Leg 50,7

Proben des Typs Leg 50,7 enthalten einen recht hohen Kohlenstoff-Anteil, der in Form von Titan-Karbiden als kleine Körnchen über die Probe verteilt sind. Lichtmikroskopische Untersuchungen an polierten Proben zeigen deutlich, dass die Titan-Karbide in Form von Ketten in Strangrichtung angeordnet sind (Abb. 6.5 a). Es zeigt sich außerdem, dass die eigentlich superelastische Probe an der Oberfläche ein charakteristisches martensitisches Streifenmuster aufweist, das unabhängig von der Polierrichtung ist (Abb. 6.5 b). Durch das Polieren werden offensichtlich so große Verspannungen in der Oberfläche induziert, dass sich ein Oberflächenmartensit bilden kann.

Die Orientierung des Oberflächenreliefs ist aber nicht isotrop verteilt, es sind deutlich zwei favorisierte Orientierungen in Bezug auf die Strangrichtung zu erkennen (Abb. 6.5b). Eine nähere Analyse der Streifenrichtungen über ca. 90 Körner ergab zwei Häufungspunkte bei

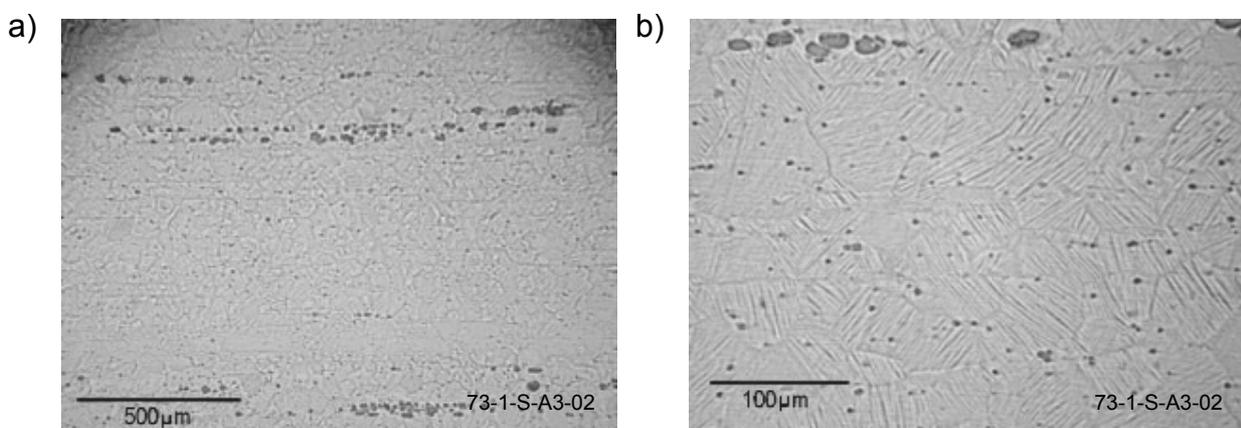


Abb. 6.5 TiC-Ketten (a) und Streifenmuster (b) an der Oberfläche einer polierten Probe des Typs Leg 50,7.

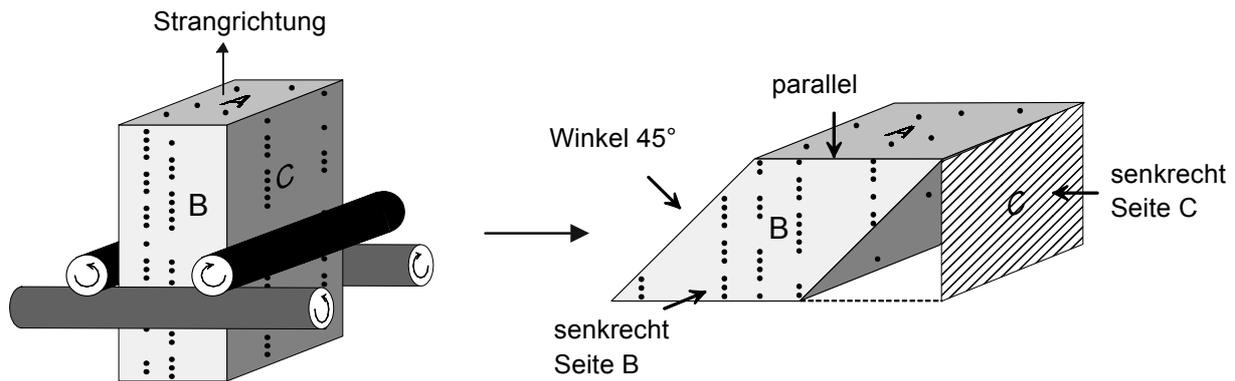


Abb. 6.6 Ausbildung der Vorzugsrichtung bei der Herstellung und Orientierung der Probe bezüglich der Strangrichtung.

$+40^\circ \pm 10^\circ$ und bei $-50^\circ \pm 10^\circ$, die aber in Bezug auf die Bildachse bestimmt wurden. Es ist wahrscheinlich, dass die Bildachse leicht gegen die Strangrichtung verkippert ist, so dass man davon ausgehen kann, dass die Vorzugsrichtung der Streifenorientierungen $\pm 45^\circ$ gegen die Strangrichtung liegt.

Um die Anisotropie an diesem Material untersuchen zu können, wurde eine Probe präpariert, bei der die Schallgeschwindigkeiten senkrecht, parallel und in 45° -Richtung zur Strangrichtung bestimmt werden konnten (Abb. 6.6). Die Ergebnisse dieser Messungen bei Raumtemperatur sind in Tabelle 6.1 für longitudinale und die transversale Mode angegeben. Aus den gemessenen Daten wurde auch der Kompressionsmodul B berechnet. Tabelle 6.1 enthält neben den elastischen Konstanten auch die Dämpfung der entsprechenden Moden.

Die Fehler, die in Tabelle 6.1 angegeben sind, sind als relative Fehler zu verstehen, die die Ungenauigkeit in der Laufzeit und der Dicke der Probe in die entsprechende Richtung berücksichtigen, nicht aber die Ungenauigkeit in der Dichte, da deren absoluter Wert für alle Messungen der selbe ist.

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in Abhängigkeit von der Richtung ist in Abb. 6.7 für die longitudinale Mode dargestellt.

	C_L / GPa	$\alpha_{C_L} / \text{mm}^{-1}$	G / GPa	$\alpha_G / \text{mm}^{-1}$	B / GPa
Parallel	$186,8 \pm 0,3$	$0,116 \pm 0,006$	$21,84 \pm 0,07$	$0,063 \pm 0,010$	157,7
Senkrecht	$182,7 \pm 0,5$	$0,086 \pm 0,004$	$21,63 \pm 0,08$	$0,063 \pm 0,008$	153,9
45° -Richtung	$180,0 \pm 0,1$	$0,075 \pm 0,008$	$20,55 \pm 0,15$	$0,092 \pm 0,009$	152,6

Tabelle 6.1 Raumtemperaturdaten der gemessenen elastischen Konstanten C_L und G und der zugehörigen Dämpfungen sowie des berechneten Kompressionsmoduls B .

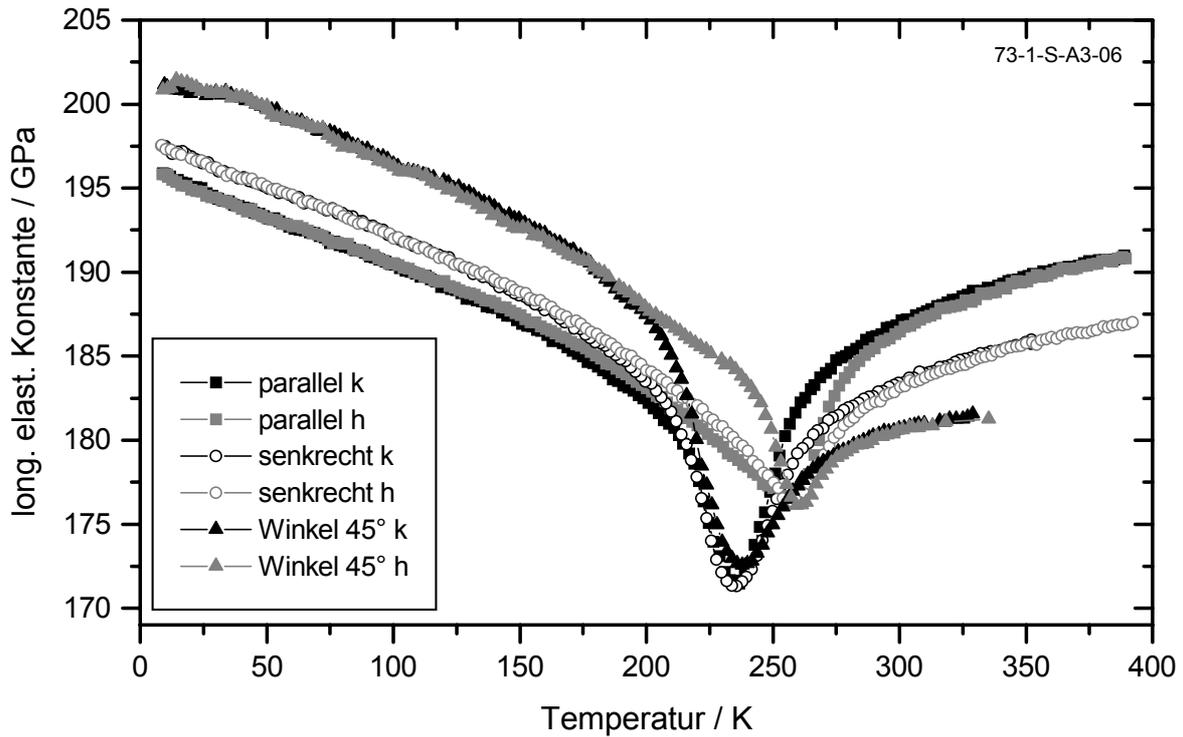


Abb. 6.7 Temperaturabhängigkeit der longitudinalen elastischen Konstanten C_L in Abhängigkeit von der Richtung gegen die Strangrichtung.

Diskussion

An den Ergebnissen aus Tabelle 6.1 erkennt man, dass der Schermodul G in 45° -Richtung, als in der Richtung, in der auch das Oberflächen-Streifenmuster liegt, am kleinsten ist. In dieser Richtung, in der auch die Dämpfung am größten ist, ist die Probe also am leichtesten verformbar. In den beiden anderen Richtungen ist der Schermodul etwa gleich. Der Kompressionsmodul B zeigt dagegen in der Richtung parallel zu den TiC-Ketten den deutlich größten Wert. Sie versteifen also das Material gegen eine Kompression in Strangrichtung. Der Kompressionsmodul B ist nach Definition isotrop (Kapitel 3). Die formal entstandene Richtungsabhängigkeit bedeutet hier, dass der Respon der Probe bei einem hydrostatischen Druck in verschiedenen Richtungen unterschiedlich ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Schermoduls G konnte nicht für alle Richtungen bestimmt werden. Die Dämpfung wird im Bereich des Phasenübergangs so groß, dass die Echos fast vollständig verschwinden. Dieser Effekt ist hier bedeutend größer als bei den einkristallinen Proben.

Bei den Einkristallen konnten sich in den ausgezeichneten Richtungen reine Moden ausbreiten, in den anderen Richtungen konnte man wegen der großen Dämpfung keine Echos

erhalten. Dieser Umstand hatte den Vorteil, dass auch bei nicht ganz exakter Ausrichtung der Schwingungsrichtung der Transducer nur die Komponente der Scherschwingung zum Signal beitrug, die parallel zu der ausgezeichneten Richtung war. Bei den polykristallinen Proben erweist sich dieser Umstand jetzt als Nachteil, der größere Probleme bei der Messung des Schermoduls mit sich bringt.

Da offensichtlich eine Richtungsabhängigkeit vorhanden ist, legen die Daten aus Tabelle 6.1 es nahe Ultraschall-Messungen in der Konfiguration senkrecht zur Strangrichtung durchzuführen um den Einfluss durch ausgezeichnete Richtungen klein zu halten. Bei allen Temperaturabhängigen Messungen wurde aber die Konfiguration parallel zur Strangrichtung gewählt, da in dieser Richtung auch die Zugversuche durchgeführt wurden.

6.3 Temperaturabhängigkeit polykristalliner elastischer Konstanten

Bei NiTi-Legierungen ändern sich viele Eigenschaften in den ersten wenigen Zyklen beim Übergang von Austenit in den Martensit und zurück in den Austenit sehr stark. In den weiteren Zyklen zeigen sich dann aber nur noch kleinere Änderungen. Daher sollen zunächst die Ergebnisse von Proben nach 20 thermischen Zyklen, die sich dann in einem Zustand befinden, der sich innerhalb der nächsten wenigen Zyklen kaum ändert, vorgestellt werden.

Die elastischen Konstanten nach 20 thermischen Zyklen

Bei polykristallinen isotropen Materialien gibt es zwei unabhängige elastische Konstanten, die durch zwei unabhängige Messungen bestimmt werden müssen. Wie in Kapitel 4.1 dargestellt, geschieht das durch Einkoppeln einer longitudinalen und einer transversalen elastischen Welle und Messung der entsprechenden Schallgeschwindigkeiten. Aus den beiden Schallgeschwindigkeiten v_L und v_T bzw. den elastischen Konstanten $C_{L/T} = v_{L/T}^2 \cdot \rho$ erhält man mit Gleichung (3.38) den Elastizitätsmodul, den Kompressionsmodul und alle weiteren interessierenden isotropen elastischen Konstanten.

Bei dieser Vorgehensweise ist zu bedenken, dass Elastizitätsmodul und Kompressionsmodul aus zwei getrennten Messungen bestimmt werden. Es ist daher darauf zu achten, dass sich die Eigenschaften der Probe, insbesondere die Phasenübergangstemperaturen, während beider Messungen durch den zusätzlichen thermischen Zyklus nicht verändern. Wie oben erläutert wurden die Proben daher vorher 20 mal zwischen kochendem Wasser und flüssigem Stickstoff zyklert. Bei allen untersuchten Proben liegen dabei die Übergangstemperaturen innerhalb dieses Temperaturbereichs von 70 K bis 373 K.

Das Ergebnis der Messungen sowie die daraus bestimmten Elastizitäts- und Kompressionsmoduln sind in Abb. 6.8 exemplarisch für eine Probe der Leg S dargestellt. Die gleichen Messungen wurden mit allen zur Verfügung stehenden Proben auf die gleiche Art durchgeführt. Die Ergebnisse ähneln sich alle in qualitativer Weise bis auf die Tatsache, dass natürlich die Übergangstemperaturen deutlich verschieden sind. Auf wichtige Unterschiede wird in der folgenden Diskussion eingegangen werden.

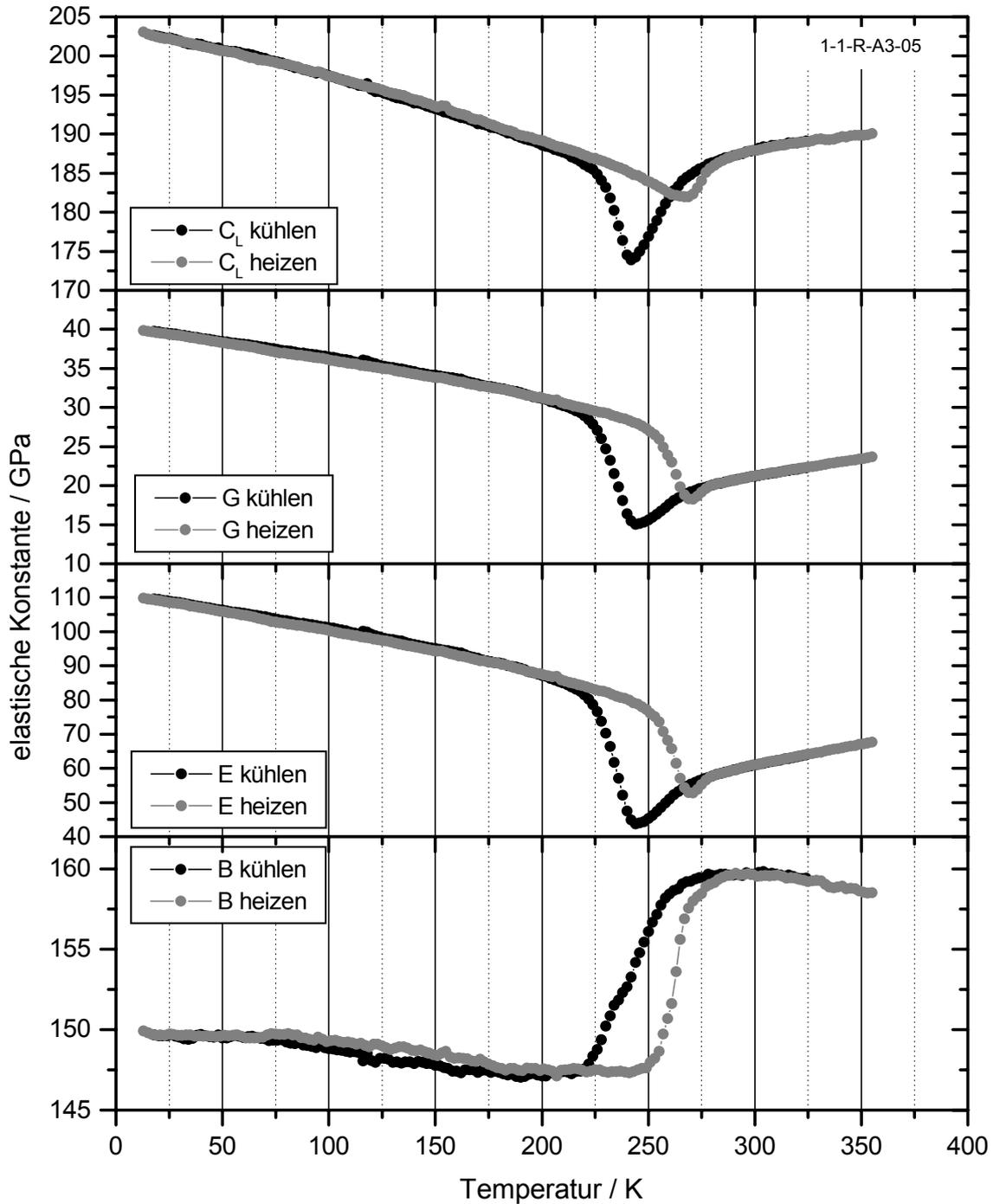


Abb. 6.8 Temperaturabhängigkeit der aus zwei unabhängigen Messungen bestimmten longitudinalen elastischen Konstante C_L und des Schermoduls G und des daraus berechneten Elastizitäts- und Kompressionsmoduls E bzw. B nach 20 thermischen Zyklen.

Der Schermodul G , der sich direkt aus der transversalen Mode ergibt, setzt sich, wie die Gleichungen (3.23) bis (3.25) zeigen, aus den beiden einkristallinen elastischen Konstanten C' und C_{44} zusammen. Beim Übergang von der kubischen B2 in die monokline B19'-Struktur

bei NiTi weichen beide elastischen Konstanten bei Annäherung von oben an die Martensit-Starttemperatur auf. Wie in Kapitel 2.4 erläutert ist es dabei aber das soften von C' , das den martensitischen Phasenübergang induziert. Messungen an Einkristallen haben gezeigt (siehe Kapitel 6.1), dass in der Nähe des Phasenübergangs C' um ca. einen Faktor 2 kleiner ist als C_{44} . Da außerdem der Vergleich zeigt (siehe Kapitel 6.4), dass der Einfluss von C' auf den polykristallinen Schermodul G größer ist als der von C_{44} , ist es daher in einer einfachen Näherung zulässig das soften des Schermoduls G als Indiz für die Instabilität der Austenit-Phase zu betrachten.

Der Schermodul in Abb. 6.8 zeigt wieder das Verhalten, das aus der eindimensionalen Landau-Theorie zu erwarten ist: oberhalb der Phasenübergangstemperatur findet man ein Aufweichen durch den Einfluss anharmonischer Beiträge und in der Martensit-Phase ist ein normales elastisches Verhalten mit einem Anstieg der elastischen Konstante mit der Temperatur. Bei der Phasenübergangstemperatur selbst gibt es hier einen großen Sprung auf etwa das doppelte des Wertes, der aber nicht exakt steil ist und hysteretisches Verhalten zeigt, was aber durch den Einfluss der Austenit-Matrix aus der Thermodynamik des Festkörperübergangs verstanden werden kann (siehe Kapitel 2.3).

Auch der Kompressionsmodul B der polykristallinen Probe zeigt in Abb. 6.8 oberhalb der Phasenübergangstemperatur kein weichwerden. Bei der Phasenübergangstemperatur selbst findet man wieder einen Sprung, der aber wegen der nur sehr kleinen Volumenzunahme beim martensitischen Phasenübergang nur zu einer Abnahme des Kompressionsmoduls um ca. 5% führt. Unterhalb findet man weiter ein Ansteigen mit sinkender Temperatur.

Schließlich erkennt man in Abb. 6.8 wieder bei ganz tiefen Temperaturen im Kompressionsmodul das Debye-Verhalten mit einem linearen Ansteigen, das unterhalb der Debye-Temperatur Θ_D in einen konstanten Verlauf übergeht. Aus Abb. 6.8 ergibt sich eine Debye-Temperatur von ca. 160 K. Da sich in den vorliegenden Messungen der Kompressionsmodul einerseits aus der Differenz zweier Größen bestimmt und daher verhältnismäßig stark fehlerbehaftet ist, andererseits aber die relativen Änderungen im Kompressionsmodul im Tieftemperaturbereich klein sind, lässt sich das quasiharmonische Verhalten nicht immer eindeutig erkennen. Wenn sich aber ein quasiharmonisches Verhalten anpassen lässt, liegen die Debye-Temperaturen bei allen untersuchten Proben durchweg zwischen 150 K und 200 K.

Dass bei der transversalen elastischen Konstanten G der Übergang zum konstanten Verlauf bei tiefen Temperaturen nicht zu beobachten ist, hat seine Ursache in den anharmonischen Beiträgen, die das quasiharmonische Verhalten überdecken. Die longitudinale elastische Konstante C_L hat, ebenso wie der Elastizitätsmodul E , neben Beiträgen des Kompressionsmoduls auch Beiträge des Schermoduls G (Gleichungen 3.28 und 3.37). Daher ist auch hier der quasiharmonische Verlauf mit konstanten Werten bei ganz tiefen Temperaturen nicht zu beobachten.

Die longitudinale elastische Konstante C_L zeigt im Bereich des Phasenübergangs kein stufenförmiges Verhalten, sondern ein Minimum. Sie ergibt sich aus Schermodul G und Kompressionsmodul B zu

$$C_L = B + 4/3 G \quad (6.1)$$

die sich ihrerseits beide stufenförmig ändern um jeweils etwa den gleichen absoluten Betrag allerdings mit unterschiedlichem Vorzeichen. Da beide Größen etwa zu gleichen Anteilen in die longitudinale elastische Konstante eingehen, entsteht so das charakteristische Minimum.

Der Elastizitätsmodul E zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie der Schermodul G , mit dem Unterschied, dass die Beträge um etwa einen Faktor 3 größer sind. Betrachtet man den Zusammenhang zwischen E und G

$$E = \frac{9BG}{3B+G} = 3G \cdot \frac{1}{1+G/B} \quad (6.2)$$

so sieht man, dass die Beziehung zwischen beiden nur bis auf einen weiteren Korrekturfaktor der Faktor 3 ist. Dieser Korrekturfaktor liegt bei NiTi abhängig von der Temperatur im Intervall zwischen 0,8 und 0,9 mit einem deutlichen Maximum im Bereich des Phasenübergangs. Die technisch oft benutzte Regel, dass sich Elastizitätsmodul und Schermodul nur um einen Faktor 3 unterscheiden ist bei NiTi also in guter Näherung erfüllt.

Der R-Phasenübergang durch thermisches Zyklieren

Betrachtet man der Schermodul in Abb. 6.8 genauer, so fällt auf, dass das lineare soften oberhalb der Übergangstemperatur bei ca. 270 K in eine steilere Abnahme übergeht, ehe es zu dem sprunghaften Anstieg kommt. Es ist interessant die Ergebnisse der Messungen der transversalen Moden aller gemessenen Proben zu vergleichen. Abb. 6.9 zeigt den Vergleich.

Zunächst fällt auf, dass alle Proben im Rahmen der Messgenauigkeit unterhalb und oberhalb des Phasenübergangs etwa das selbe Verhalten zeigen. Im Hochtemperaturbereich folgen alle Schermoduln dem selben linearen Abfall, während im Tieftemperaturbereich bei allen Proben der selbe lineare Anstieg zu finden ist.

Die gemessenen Schermoduln zeigen alle beim Kühlen kurz vor dem Phasenübergang in einem Temperaturintervall von ca. 20 K ein Unterschneiden der (extrapolierten) Geraden des austenitischen Softens. Röntgendiffraktions- und Neutronenstreuxperimente, die im Rahmen des SFB 459 von H. Sitepu und W. Schmahl an den selben Proben gemacht wurden, zeigen, dass in diesem Bereich ein R-Phasenübergang beginnt, der aber mit Einsetzen der martensitischen Umwandlung und dem damit verbundenen steilen Anstieg der transversalen elastischen Konstante noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Die Messungen ergaben, dass während des ganzen Kühlprozesses der Anteil der R-Phase nicht über 50% anstieg. Aus den Ergebnissen des scher-elastischen Konstanten lässt sich daher aus diesen Proben das Verhalten der reinen R-Phase nicht extrapolieren.

Aus Abb. 6.9 kann man erkennen, dass auch beim Heizen die Unterschneidung in einem kleinen Temperaturintervall von ca. 6 K auftritt, was dafür spricht, dass auch hier ein R-Phasenübergang stattfindet. Wie in Kapitel 2.4 erläutert tritt die R-Phase aber bei Heizen wegen der Inhomogenität dieses Phasenübergangs erster Ordnung überhaupt nur in einem

kleinen Temperaturintervall und nur zu einem geringen Anteil auf. Das wiederum führt dazu, dass auch das Absinken des Schermoduls unter die austenitische Gerade wie beobachtet nur klein ist.

Der Kompressionsmodul B zeigt beim Kühlen, wie in Abb. 6.8 (aber auch bei allen anderen Proben) ersichtlich, eine kleine Schulter, sowie unterschiedliche Steigungen des Abfalls im ersten und im zweiten Teil der Phasenumwandlung. Die Ursache für diese Schulter könnten leicht unterschiedliche Übergangstemperaturen in den beiden Zyklen der Messung der transversalen und longitudinalen Moden sein. Aus Messungen, die von Ch. Heßing im Rahmen des SFB 459 über 100 Zyklen durchgeführt wurden, lässt sich aber erkennen, dass nach 20 Zyklen jeder weitere Zyklus die Übergangstemperaturen nur um ca. 0,2 K nach unten verschiebt. Die Berechnungen des Kompressionsmoduls zeigten aber, dass diese Verschiebung zu wenig ist, um das Erscheinen der Schulter zu erklären. Bei Proben, die eine thermo-mechanische Behandlung erfahren haben und bei denen dadurch die R-Phase in einem größeren Temperaturintervall zu beobachten ist, zeigt sich, dass sich die Schulter zu einer weiteren Stufe verbreitert, was dafür spricht, dass sie ursächlich auf den R-Phasenübergang zurückzuführen ist.

Auf das Verhalten der longitudinalen elastischen Konstante C_L soll erst am Ende des nächsten Abschnitts eingegangen werden.

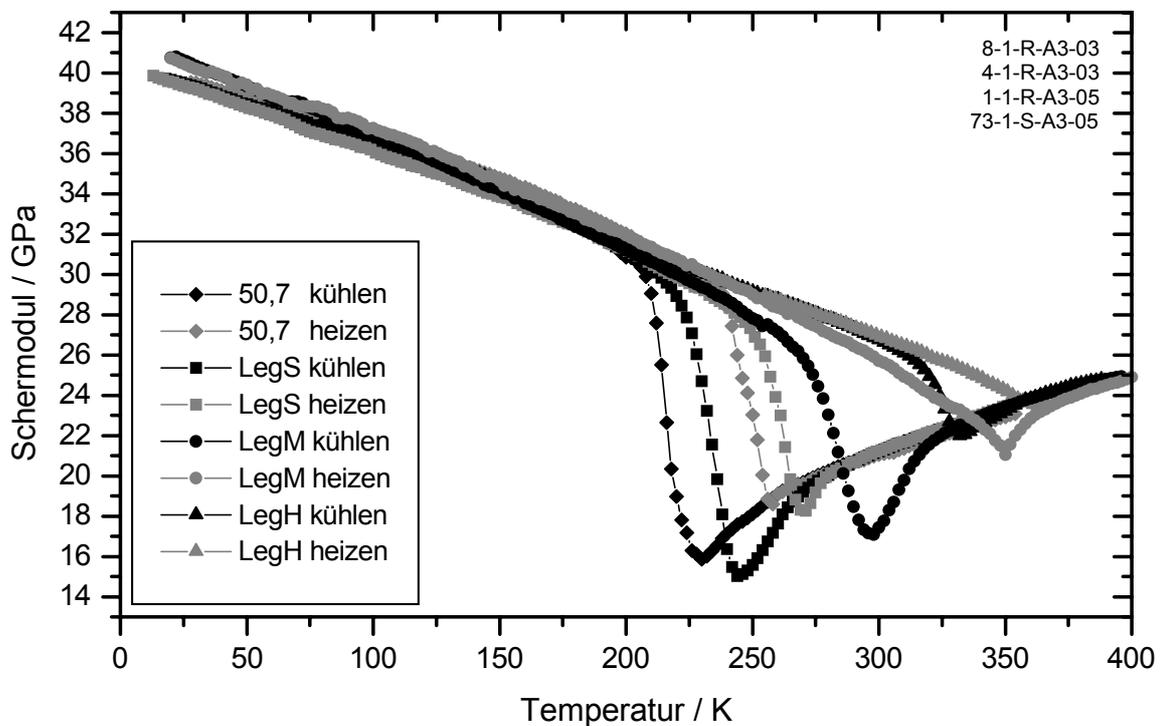


Abb. 6.9 Vergleich des Temperaturverhaltens des Schermoduls G aller untersuchten Legierungstypen im Zustand nach 20 thermischen Zyklen.

Die elastischen Konstanten im lösungsgeglühten Zustand

Wie schon in Kapitel 2.4 erläutert [13], findet man die R-Phase erst nach einigen thermischen Zyklen. Direkt nach dem Lösungsglühen ist ihr Auftreten nicht zu beobachten. Um den direkten Übergang vom Austenit in den Martensit zu untersuchen, wurden auch Messungen im lösungsgeglühten Zustand während des ersten Zyklus' an Proben gleichen Typs durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 6.10 dargestellt.

Wie erwartet zeigt der Schermodul G das bei den zyklisierten Proben charakteristische zusätzliche Aufweichen im lösungsgeglühten Zustand nicht. Innerhalb der ersten thermischen Zyklen entwickelt sich aber das R-Phasen-Minimum wie später gezeigt wird.

Bei genauer Beobachtung findet man auch schon im ersten Zyklus ein leichtes Unterschneiden der extrapolierten Geraden des austenitischen Softens um ca. 0,5 GPa. Dass dieser Effekt hier trotz Lösungsglühen auftritt, hat seine Ursache darin, dass wahrscheinlich die Glühzeiten mit 15 min zu kurz gewählt waren, so dass sich die Proben wegen schlechter Wärmeleitungseigenschaften im inneren nicht ausreichend erwärmt haben. Dafür spricht auch, dass Messungen von Neutronen- und Röntgenstreu-Experimenten im Projekt A6 des SFB 459 unterschiedliche Ergebnisse lieferten, was den R-Phasen-Anteil betrifft. Bei Röntgenstreu-Experimenten, die nur Informationen von der Probenoberfläche liefern, konnte keine R-Phase nachgewiesen werden, während mit Neutronen, die die ganze Probe durchdringen, ein kleiner R-Phasen-Anteil festgestellt wurde.

Bei DSC-Messungen ist das Auftreten der R-Phase in den ersten Zyklen nach dem Lösungsglühen oft nur sehr schwierig feststellbar. Im Gegensatz dazu kann es durch Messung der transversalen elastischen Konstante sehr empfindlich nachgewiesen werden. Dies hat seine Ursache darin, dass bei der DSC der R-Phasenübergang genauso wie der martensitische Übergang einen positiven Beitrag zur latenten Wärme bzw. zum gemessenen Wärmestrom liefert. Das kleine Signal vom vorgelagerten R-Phasenübergang kann sich daher, wenn beide nah beieinander liegen, leicht in der ansteigenden Flanke des Signals vom martensitische Übergang verstecken. Bei den Ultraschall-Messungen liefert die R-Phase, wie oben erläutert, ein zusätzliches Aufweichen und damit ein Signal mit dem entgegengesetzten Vorzeichen, das daher viel leichter zu erkennen ist.

Diesem kleinen Vorteil steht aber der Nachteil der wesentlich aufwendigeren Probenpräparation und, weil die Dämpfung im Bereich des Phasenübergangs besonders groß und daher die Amplituden der Signale besonders klein sind, der größeren Schwierigkeit der Durchführung der Messung entgegen.

Betrachtet man zunächst den Kompressionsmodul B , so fällt auf, dass die Schulter, die bei den zyklisierten Proben im Bereich des R-Phasen-Übergangs zu beobachten ist, hier nicht vorhanden ist. Vergleicht man die absoluten Werte in ersten Zyklus nach dem Lösungsglühen und im 20. Zyklus (Abb. 6.11), so sieht man, dass, abgesehen von den unterschiedlichen Übergangstemperaturen durch das Zyklieren, bei der lösungsgeglühten Probe der Kompressionsmodul kleiner ist als bei der zyklisierten. Diese Differenzen liegen im Austenit bei ca. 3 GPa, im Martensit sind sie mit 2,5 GPa etwas kleiner.

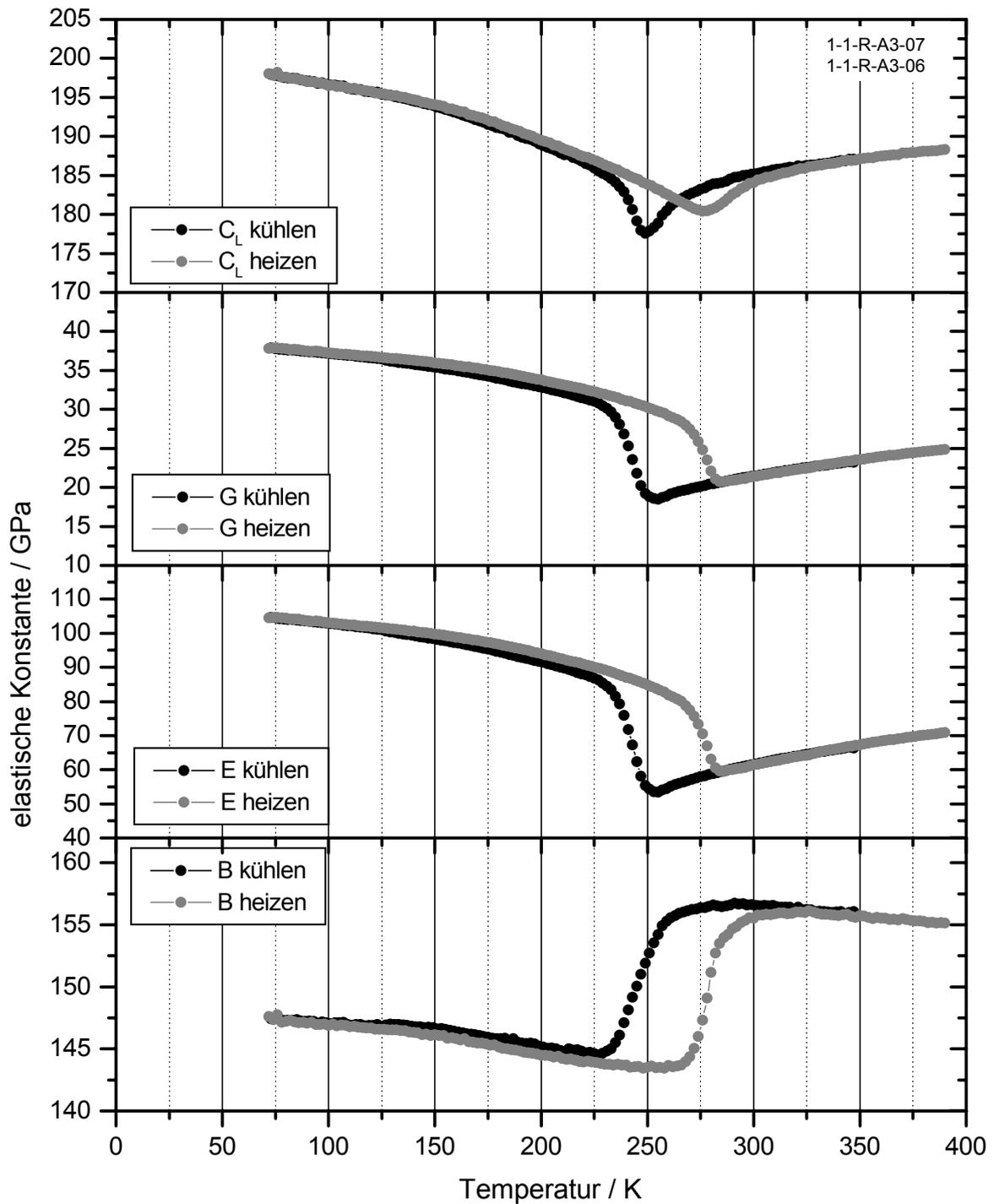


Abb. 6.10 Temperaturabhängigkeit der longitudinalen elastischen Konstante C_L und des Schermoduls G sowie des Elastizitäts- und Kompressionsmoduls E bzw. B im lösungsgeglühten Zustand.

Aus Abb. 6.11 kann man gut ablesen, dass sich die Form der Hystereseschleife durch das Zyklieren stark verändert. Zunächst erscheint der Kurvenverlauf im zyklisierten Zustand zwischen M_S und M_f flacher als im lösungsgeglühten Zustand, während das zwischen A_S und

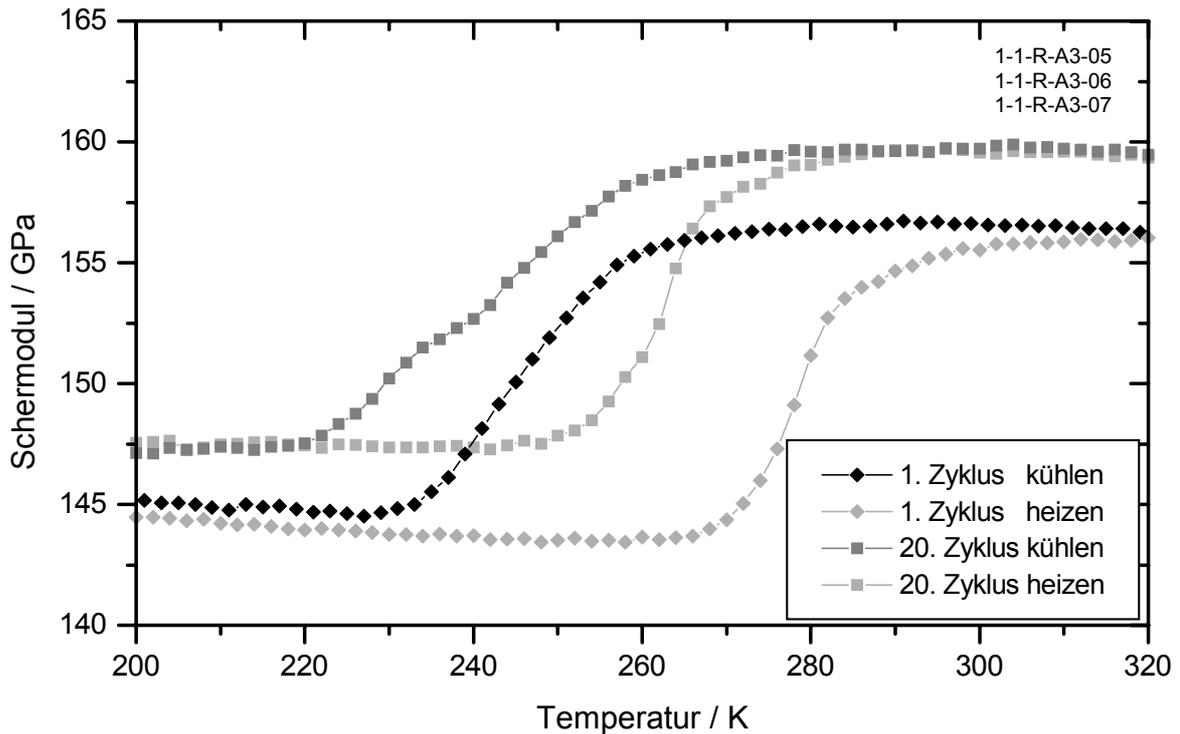


Abb. 6.11 Vergleich des Kompressionsmodul B im ersten thermischen Zyklus mit dem 20. thermischen Zyklus.

A_f nicht zu beobachten ist. Zu beachten ist aber, dass im einen Fall noch ein R-Phasenübergang stattfindet. Bestimmt man die Übergangstemperaturen aus dem Schermodul G und dem Kompressionsmodul B (Tabelle 6.1) so sieht man, dass die Differenzen zwischen M_S und M_f bzw. zwischen A_S und A_f in beiden Zuständen etwa gleich sind. Die Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Differenzen liegen aber in der Größenordnung von 4 K.

Schließlich fällt in Abb. 6.11 auf, dass auch unter Berücksichtigung des zusätzlichen R-Phasenübergangs die Breite der Hystereseschleife im lösungsgeglühten Zustand größer ist als

Übergangstemp. aus	Lösungsgeglühter Zustand				Zustand nach 20 therm. Zyklen				
	M_S	M_f	A_S	A_f	M_S	M_f	A_S	A_f	R_S
G	252 K	227 K	270 K	284 K	243 K	216 K	254 K	268 K	261 K
B	256 K	229 K	268 K	286 K	243 K	217 K	251 K	271 K	263 K
Differenz	26 K		16 K		25 K		17 K		20 K

Tabelle 6.1 Aus Ultraschall-Messungen bestimmte Phasenübergangstemperaturen für den lösungsgeglühten und den thermisch zyklerten Zustand. Die Differenz in der Spalte der R-Phasen-Starttemperatur R_S gibt die Differenz $R_S - M_S$ an.

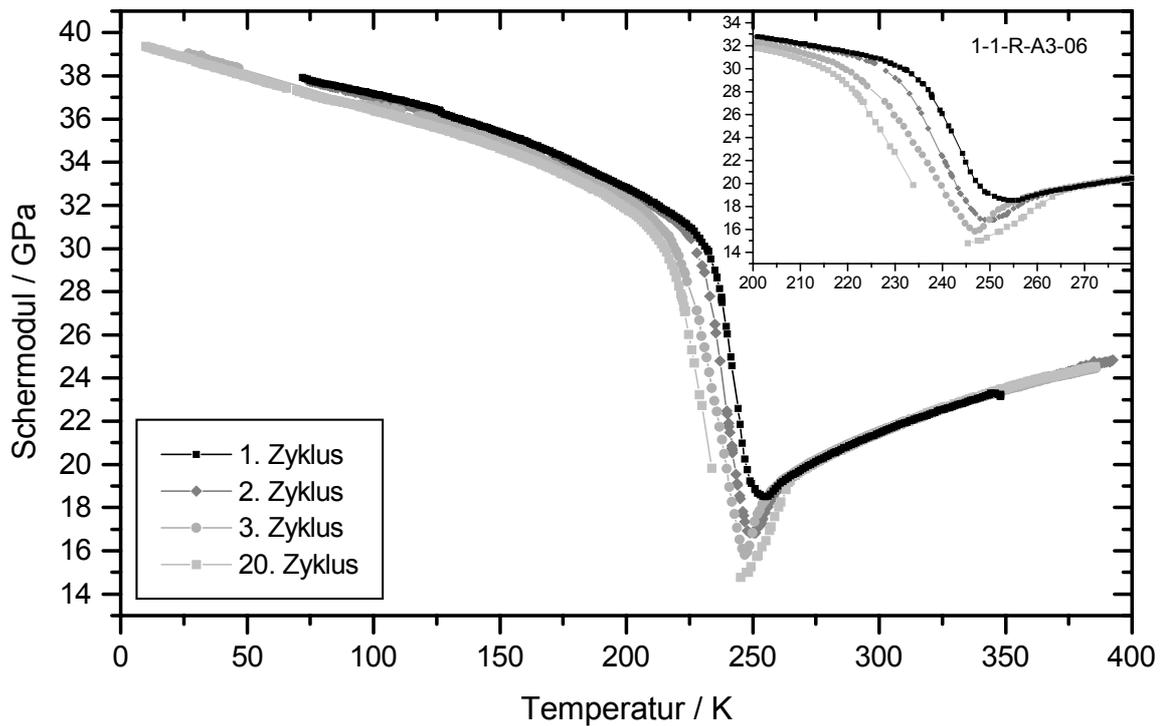


Abb. 6.12 Vergleich der transversalen Moden G in den ersten thermischen Zyklen. Der Inset zeigt das Verhalten in der Umgebung des Phasenübergangs.

in dem Zustand nach 20 thermischen Zyklen. Aus den Daten aus Tabelle 6.1 erhält man eine mittlere Hysterese von ca. 37 K im lösungsgeglühten Zustand und von 30 K im zyklerten Zustand. Dabei liegen auch hier wieder die Ungenauigkeiten in der Größenordnung von 4 K.

Der Vergleich des Verhaltens des Schermoduls G in Abhängigkeit der Anzahl der durchlaufenen Zyklen (Abb. 6.12) zeigt zum einen den bekannten Effekt, dass sich die Übergangstemperaturen immer weiter nach unten verschieben. Zusätzlich kann man erkennen, dass auch hier wieder im Austenit alle gemessenen Kurven sehr gut aufeinander liegen. Da hier, anders als bei den Messungen zu Abb. 6.9, jeweils die selbe Probe benutzt wurde, bei der Dicke und Dichte gleich bleibt, kommt beim Vergleich als Quelle für den relativen Fehler nur die Ungenauigkeit in der Zeitmessung in Betracht, die wie in Kapitel 4 erläutert sehr klein ist. Der Einfluss der Zyklrierens auf das Aufweichen in Austenit und Martensit ist daher jetzt sehr genau feststellbar. Im Austenit ist das vom ersten bis zum 20. Zyklus ein Betrag von ca. 0,1 GPa, während der Unterschied im Martensit ca. 0,6 GPa ist. Sie sind beträchtlich kleiner als beim Kompressionsmodul B und haben das entgegengesetzte Vorzeichen.

Der Vergleich der Abb. 6.8 und 6.10 zeigt, dass der Einfluss des R-Phasenübergangs aus der longitudinalen elastischen Konstante C_L nur schwer zu erkennen ist. Im lösungsgeglühten Zustand führt das Soften des Kompressionsmoduls B , das schon ca. 50 K oberhalb des Phasenübergangs einsetzt, zur immer steiler werdenden Abnahme von C_L . Mit Erreichen der

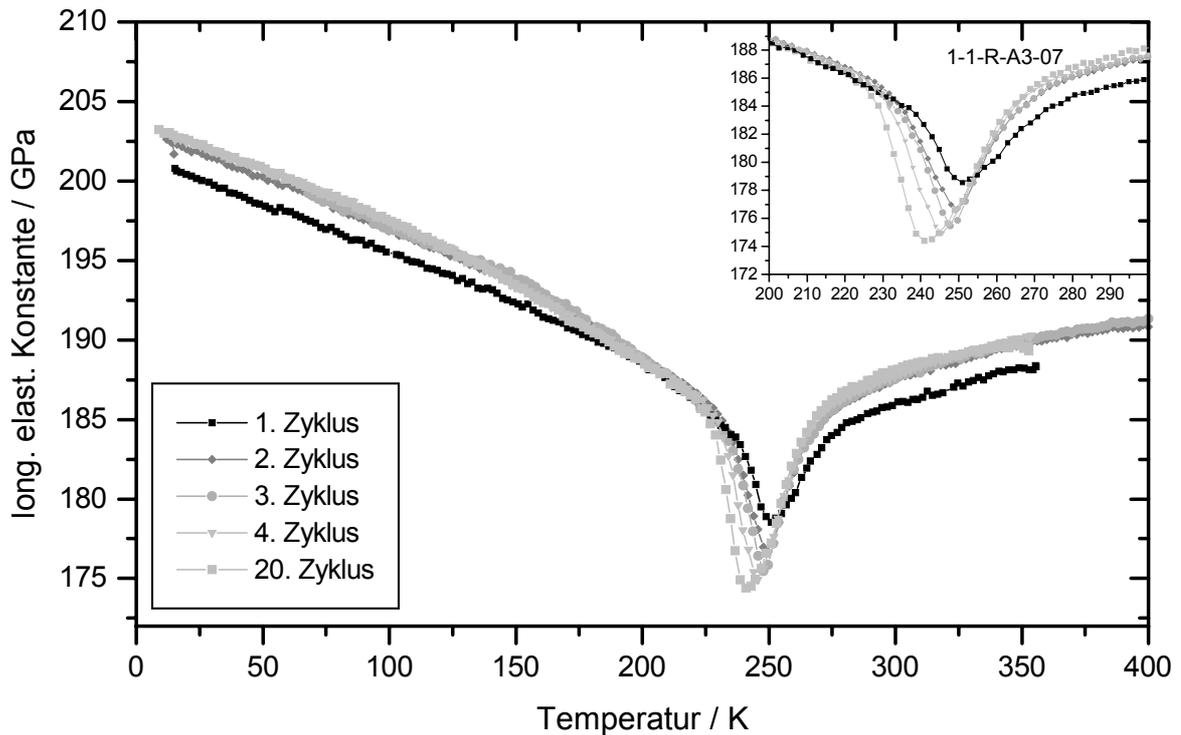


Abb. 6.13 Vergleich der longitudinalen Moden C_L in den ersten thermischen Zyklen. Der Inset zeigt das Verhalten in der Umgebung des Phasenübergangs.

Martensit-Starttemperatur M_S steigt der Schermodul G plötzlich an und überkompensiert den Abfall von B (Gleichung 6.1).

Findet im zyklerten Zustand ein R-Phasenübergang statt, dann ändert sich im Verhalten des Kompressionsmoduls fast nichts. Der zusätzliche Abfall des Schermoduls macht den Abfall in C_L noch steiler, lässt sich aber in dem ohnehin kontinuierlichen Abfall durch den Beitrag von B kaum ausmachen. Die Temperatur R_S , bei der die R-Phase beginnt aufzutreten, lässt sich aus der longitudinalen elastischen Konstante nicht sicher bestimmen.

Durch den Einfluss des Minimums im Schermodul G sinkt auch das Minimum in C_L mit zunehmender Zyklenanzahl immer weiter ab, wie der Vergleich der longitudinalen elastischen Konstante in den ersten thermischen Zyklen zeigt (Abb. 6.13). Der kleinste Wert von C_L ist bei M_S erreicht, wo auch der Kompressionsmodul B eine Schulter hat.

Bei Temperaturen weit oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs findet man eine Zunahme der longitudinalen elastischen Konstante C_L von 2 GPa bzw. von 2,5 GPa. Sie ist vor allem auf den Einfluss des Kompressionsmoduls zurückzuführen, der offensichtlich vor allem im ersten Zyklus verhältnismäßig stark zunimmt.

Kompressionsmodul B und Elastizitätsmodul E wurden aus den Daten der Abb. 6.12 und 6.13 nicht bestimmt, da die Änderung der Übergangstemperaturen mit dem Zyklieren

empfindlich von den Details der Kühl- und Heiz-Prozedur abhängen. Aus diesem Grund wurden diese Daten nur für den ersten Zyklus nach dem Lösungsglühen und den 20. Zyklus bestimmt, da sich die Proben jeweils in einem Zustand befinden, der recht gut reproduzierbare Ergebnisse liefert.

Bei allen bisherigen Messungen zeigte sich bei allen Proben auch bei der maximal erreichten Temperatur von 400 K noch immer der anharmonische Anstieg der elastischen Konstanten mit der Temperatur. Um zu untersuchen bei welcher Temperatur die anharmonischen Beiträge verschwinden und nur noch das quasiharmonische Verhalten der elastischen Konstanten vorliegt wurden schließlich Messungen bis zu Temperaturen von 1000 K vorgenommen.

Als Probenmaterial wurde die Legierung Leg H ausgewählt, da hier keine Schwierigkeiten mit Ausscheidungen zu erwarten sind. Das Ergebnis der Messung der longitudinalen Mode ist in Abb. 6.14 dargestellt. Erst bei ca. 750 K findet man den Übergang zu zum quasiharmonischen Verhalten, was wieder den Einfluss der sehr großen Anharmonizitäten bei NiTi-Formgedächtnis-Legierungen zeigt.

Diskussion

Durch das thermische Zyklieren durch den martensitischen Phasenübergang ändern sich die Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnislegierungen besonders in den ersten Zyklen

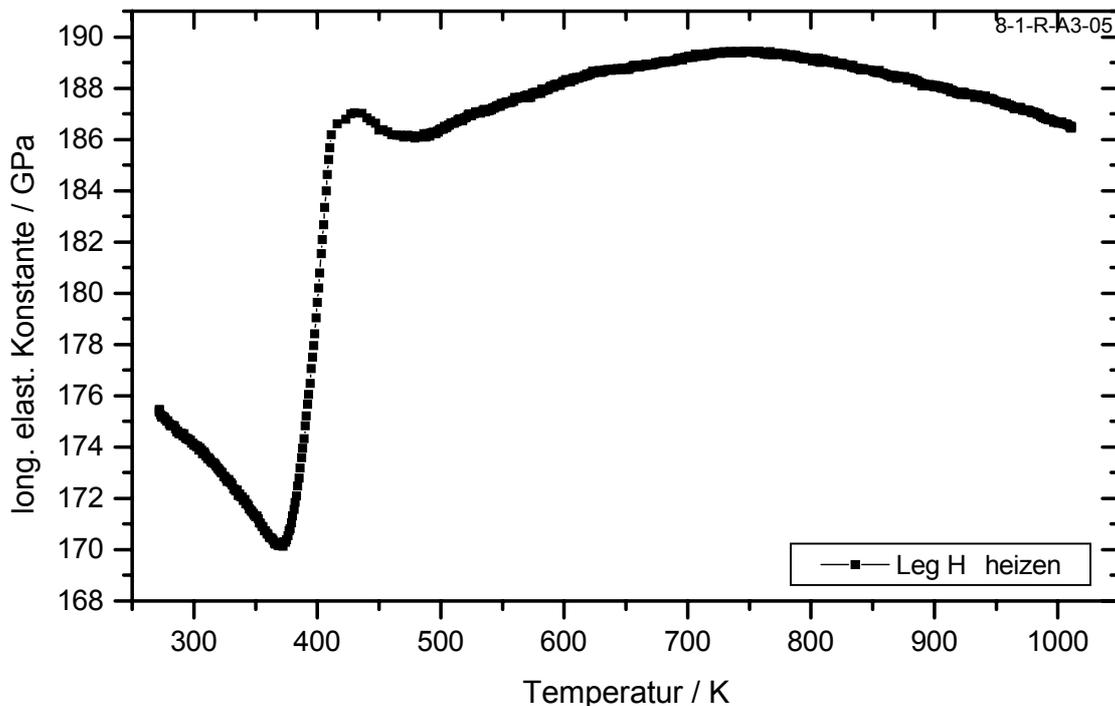


Abb. 6.14: Übergang zum normalen elastischen Verhalten der longitudinalen elastischen Konstante bei hohen Temperaturen bei einer Probe vom Typ Leg H.

deutlich. Im wesentlichen werden dabei Versetzungen im Material gebildet, die durch die sie umgebenden Verspannungen unterschiedliche Effekte hervorrufen. Zum einen senken sie den Betrag des Schermoduls ab. Dieser Effekt ist im Austenit bedeutend kleiner als im Martensit. Er ist zu verstehen durch die Kombination der inneren Spannungen und der großen elastischen Konstanten dritter Ordnung. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 8 detaillierter eingegangen werden.

Weiterhin senken die entstehenden Versetzungen die Martensit-Starttemperatur ab und induzieren das Auftreten der R-Phase (siehe Kapitel 2.3 und 2.4).

Schließlich kann man eine Änderung der Hysteresebreite, aber keine Änderung des Transformationsintervalls feststellen. Die Breite des Transformationsintervalls $M_S - M_f$ ist ein Maß für den reversibel gespeicherten Energieanteil ΔH_{rev}^+ (Gleichung 2.13).

$$\Delta H_{rev}^+ = (M_S - M_f) \cdot \Delta S \quad (6.3)$$

Bei einer größeren Versetzungsdichte ist auch eine Zunahme der gespeicherten Energie zu erwarten [91], da die Versetzungslinien bei der martensitischen Transformation verlängert und verbogen werden müssen. Dies ist aber bei den vorliegenden Messungen nicht gefunden worden. An dieser Stelle ist aber zum einen die relativ große Unsicherheit in der Bestimmung der Temperaturdifferenzen zu beachten, andererseits aber auch, dass im zyklisierten Zustand nur der Beitrag der zweiten martensitischen Umwandlung berücksichtigt wurde. Beachtet man auch den R-Phasenübergang, der aber eine andere Entropieänderung ΔS hat und zudem nicht vollständig ist, so erhöhen sich diese Anteile.

Bei Zunahme der Versetzungsdichte ist außerdem eine Zunahme der Hysteresebreite und damit nach Gleichung 2.14 des irreversiblen Energieanteils ΔE_{irr} zu erwarten [91,92].

$$\Delta E_{irr} = (T^{M \rightarrow A} - T^{A \rightarrow M}) \cdot \Delta S \quad (6.4)$$

Einerseits ist auch hier wieder die Unsicherheit in der Bestimmung der Hysterese zu bedenken. Andererseits setzt sich der irreversible Energieanteil ΔE_{irr} wiederum aus Beiträgen zusammen [91]: einem Anteil ΔE_R von der inneren Reibung durch Defekte bei der Bewegung der Phasen-Grenzflächen und einem Anteil ΔE_p durch die Bildung neuer Versetzungen bei der plastischen Akkommodation. Der erste Anteil ΔE_R ist im ersten Zyklus klein und wird bei den weiteren Zyklen immer größer, der zweite Beitrag ΔE_p dagegen ist im ersten Zyklus groß und nimmt mit zunehmender Zyklenzahl ab, da zur Selbst-Akkommodation der Transformationsverzerrung immer weniger neue Versetzungen benötigt werden [92]. Offensichtlich überwiegt gerade in den ersten Zyklen der zweite Anteil ΔE_p zur irreversiblen Energie den ersten ΔE_R , was zu dem beobachteten Absinken der Hysteresebreite über 20 thermische Zyklen führt. In den ersten Zyklen spielt also die Bildung von Versetzungen energetisch die größte Rolle.

6.4 Vergleich der einkristallinen und polykrystallinen elastischen Konstanten

Nur bei dem Einkristall mit 50,7 at% Ni konnte ein Satz unabhängiger einkristalliner elastischer Konstanten bestimmt werden. Daher kann auch nur hier der Vergleich des gemessenen polykrystallinen Schermoduls G_P mit den aus den einkristallinen elastischen Konstanten berechneten Schermoduln G_x gezogen werden. Wie in Kapitel 3.1 (Gleichungen 3.23 bis 3.27) dargestellt, gibt es verschiedene Möglichkeiten einen Wert für den polykrystallinen Schermodul aus den einkristallinen elastischen Konstanten zu bestimmen.

Abb. 6.15 zeigt das Temperaturverhalten des polykrystallinen Schermodul G_P sowie der berechneten Schermoduln nach Voigt G_V , nach Reuss G_R , deren Mittelwert G_M und der oberen und unteren Grenze nach Hashin-Shtrikman G_H bzw. G_S im Austenit. Unter den berechneten Schermoduln sind die nach Voigt G_V bzw. nach Reuss G_R die größten bzw. kleinsten. Alle anderen liegen sehr dicht beieinander. Betrachtet man alle berechneten Schermoduln, so sieht man, dass die Variation durch das Rechenverfahren nicht sehr groß ist. Der gemessene polykrystalline Schermodul G_P liegt unterhalb aller berechneten Daten.

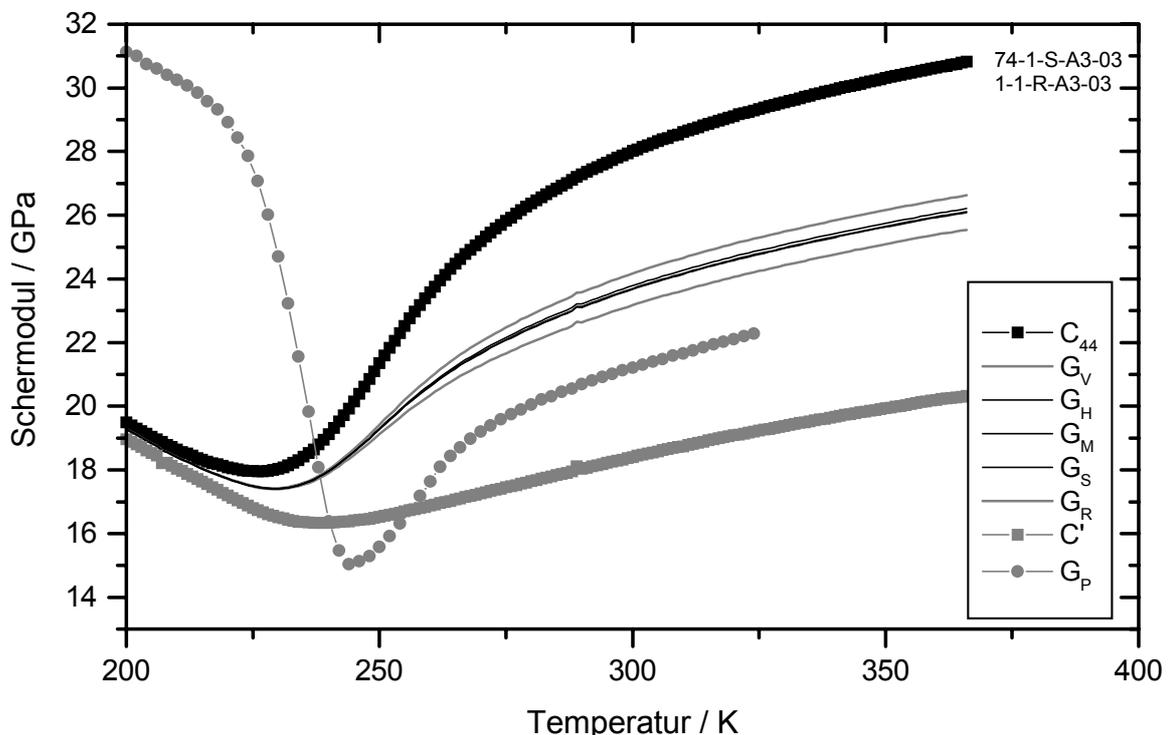


Abb. 6.15 Vergleich der berechneten Schermoduln nach Voigt G_V , nach Reuss G_R , deren Mittelwert G_M und der oberen und unteren Grenze nach Hashin-Shtrikman G_H bzw. G_S . Außerdem sind die gemessenen einkristallinen elastischen Konstanten C_{44} und C' sowie der polykrystalline Schermodul G_P dargestellt.

Beachtet man außerdem die Lage der Messkurven von C' und C_{44} , dann erkennt man, dass der Einfluss von C' bei der gemessenen polykristallinen Mode größer ist als der von C_{44} .

Da sich zeigte, dass das Verhalten des Schermoduls im Austenit für alle Proben das gleiche ist (siehe Abb. 6.9), kann der Unterschied in der Größe der gemessenen und berechneten scherelastischen Konstante nicht auf unterschiedliche Konzentrationen beider Proben zurückgeführt werden. Eine mögliche Erklärung ist neben den Defekten in den Einkristallen und der polykristallinen Probe die hier vorhandene Textur, die bei der Messung der Schallgeschwindigkeit die einkristalline Konstante C' stärker gewichtet.

Grundsätzlich kommt auch in Frage, dass trotz der üblichen Vorsichtsmaßnahmen der Überlapp falsch bestimmt wurde. Die wahren Kurven von C' und C_{44} würden dann beide, wegen der notwendigen Übereinstimmung der Werte im Martensit, um einen gewissen Betrag tiefer liegen. Vergleicht man aber die Ergebnisse der Messungen von C_{44} von allen drei vermessenen Einkristallen (Abb. 6.16), so sieht man, dass C_{44} bei dem Einkristall mit 50,7 at% Ni schon wesentlich kleiner ist als bei den beiden anderen, die ihrerseits bei hohen Temperaturen die gleichen Werte von C_{44} zeigen. Dieser Umstand spricht dafür, dass der Überlapp richtig bestimmt wurde und die Werte von der scherelastischen Konstante C_{44} bei der Probe mit 50,7 at% Ni tatsächlich kleiner sind als bei den beiden anderen Einkristallen. Das wiederum bedeutet, dass die Messung der scherelastischen Konstanten G wegen der

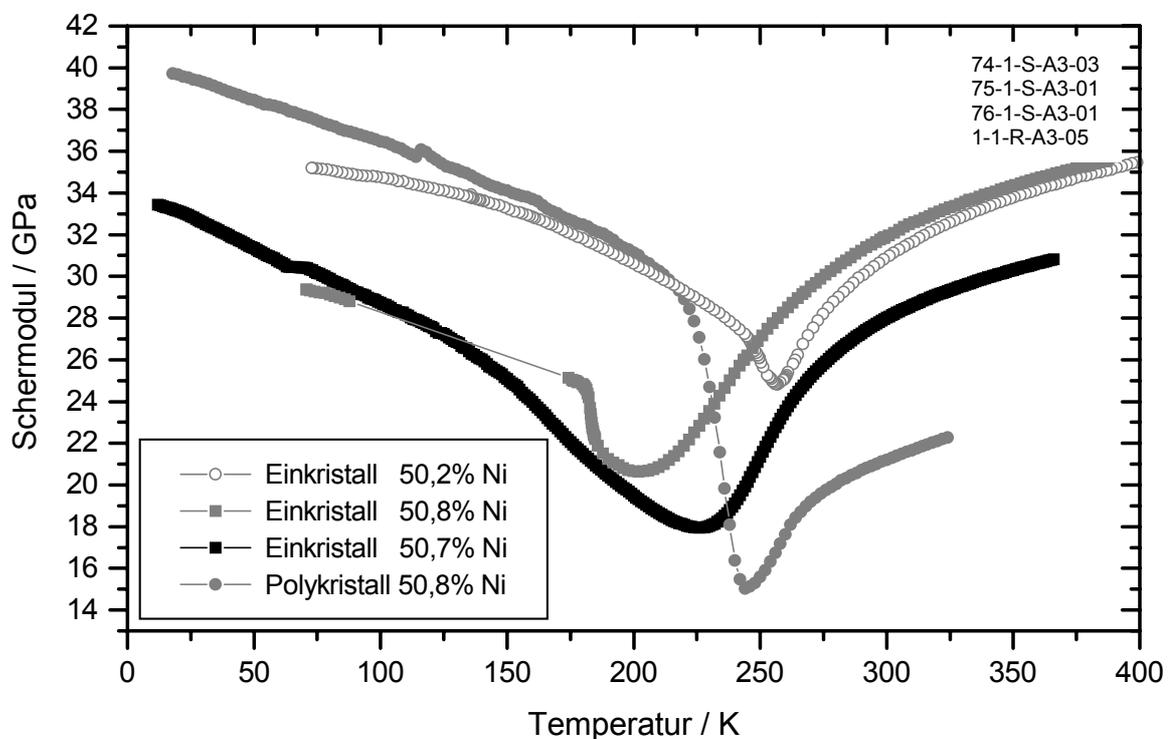


Abb. 6.16 Vergleich scherelastischen Konstanten C_{44} der drei untersuchten Einkristalle sowie des polykristallinen Schermoduls G_P .

Textur vor allem von C' bestimmt wird und daher ihr Softverhalten in guter Näherung als Index für die Stabilität des Austenits betrachtet werden kann.

Wie schon erläutert, ist das Gefüge der einkristallinen Proben im martensitischen Zustand quasi-polykristallin. Neben dem Effekt, dass dann die Ergebnisse der Messungen der beiden transversalen Moden, die im Austenit C' und C_{44} , liefern, hier das selbe Resultat ergeben, sollten darüber hinaus auch die selben Ergebnisse wie bei polykristallinen Proben erzielt werden können. Tatsächlich zeigt der Vergleich in Abb. 6.16, dass die Messungen am Polykristall und dem Einkristall mit 50,2 at% Ni, der strukturell einwandfrei (ohne Oxide/Karbid) ist, die selben Werte. Bei den anderen beiden Proben sorgen wieder die starken Verspannungen in Verbindung mit den großen elastischen Konstanten dritter Ordnung zum Absinken der gemessenen Werte.

6.5 Thermodynamische Untersuchungen

An den Legierungen, die für die Ultraschall-Untersuchungen benutzt wurden, wurden auch DSC-Messungen durchgeführt. Die daraus bestimmten Übergangstemperaturen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Wie in Kapitel 2.3 (Gleichungen 2.12 bis 2.14) erläutert lassen sich diese Messungen noch weiter auswerten, um weitere thermodynamische Parameter zu bestimmen.

Die Gleichgewichtstemperatur T_0 wird mit der Abschätzung $T_0 = (M_S + A_f)/2$ berechnet. Daraus ergibt sich zusammen mit dem reversiblen Anteil der Entropie ΔS die latente Wärme H_{ch} . Die Umwandlungswärme $Q^{A \rightarrow M}$ konnte zusammen mit den irreversiblen Anteilen der Entropie und Energie S_{irr} und E_{irr} aus den Messkurven direkt bestimmt werden. Der reversibel gespeicherte Anteil der Energie H_{rev} konnte als Differenz der Beträge von Q , H_{ch} und E_{irr} bestimmt werden. Die beiden Größen ΔH_{rev}^+ und E_{irr}^* wurden aus den Übergangstemperaturen aus Tabelle 5.1 und der Entropieänderung ΔS für den lösungsgeglühten Zustand bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Man sieht, dass die Entropiedifferenz ΔS zwischen dem austenitischen und dem martensitischen Zustand etwa Konzentrationsunabhängig ist. Die latente Wärme H_{ch} wächst dadurch mit steigender Gleichgewichtstemperatur T_0 an. Der Anstieg des irreversiblen Anteils der Entropie S_{irr} mit zunehmender Ni-Konzentration lässt sich auf den größeren Anteil von Punkt-

	T_0 [K]	$Q^{A \rightarrow M}$ [J/mol]	ΔS [J/K mol]	H_{ch} [J/mol]	S_{irr} [J/K mol]	E_{irr} [J/mol]	H_{rev} [J/mol]	ΔH_{rev}^+ [J/mol]	E_{irr}^* [J/mol]
Leg H	374	2700	7,35	2750	0,45	30	20	235	250
Leg M	332	2285	7,2	2390	0,55	45	60	180	256
Leg S	273	1950	7,4	2020	0,7	55	15	220	235

Tabelle 6.2 Aus DSC-Messungen bestimmte thermodynamische Parameter.

defekten [7] und die so erleichterte Bildung von Versetzungen zurückführen. Bei den reversibel gespeicherten und irreversiblen Anteilen der Energie lässt sich keine Systematik erkennen.

Ruft man sich noch einmal das einfache Modell aus Kapitel 2.3 in Erinnerung, bei dem die Krümmung der Parabeln, die den Austenit und den Martensit charakterisieren, zum einen die Entropie, zum anderen aber auch die elastischen Konstanten bestimmen, dann zeigt die Unabhängigkeit beider Größen (vergl. Abb. 6.9) von der Konzentration eine gute Konsistenz der Ergebnisse.

6.6 Ternäre Legierungen

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Messungen an den ternären Legierungen NiTiFe, NiTiNb und NiTiHf vorgestellt werden.

Messungen an NiTiFe

Die untersuchte NiTiFe-Probe hatte eine Zusammensetzung von $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_4$. Der Effekt des Zulegierens von Eisen zu NiTi besteht darin die Phasenübergangstemperaturen sehr effektiv nach unten zu verschieben. Dabei wird die Martensit-Starttemperatur M_S weit mehr beeinflusst als die Starttemperatur der R-Phasenumwandlung R_S . Aus diesem Grund werden NiTiFe-Legierungen oft benutzt, um den R-Phasenübergang in NiTi zu studieren [40].

Die Ergebnisse der Ultraschallmessung an der NiTiFe-Legierung sind in Abb. 6.17 dargestellt. Deutlich ist hier in allen Moduln der dreistufige Phasenübergang zu erkennen. Aus den Messungen ergeben sich die Werte $M_S = 245$ K und $R_S = 145$ K, die in guter Übereinstimmung mit den Daten aus DSC-Messungen sind. Hier ist, wie auch in den DSC-Messungen, beim Heizen ebenfalls eine dreistufige Umwandlung zu beobachten.

Der Effekt der Verschiebung der Übergangstemperaturen durch das Ersetzen von Eisen für Nickel ist zu einem großen Anteil auf die Änderung der elektronischen Eigenschaften durch die in der NiTi-Matrix gelösten Eisen-Atome zurückzuführen [93]. Die Verschiebung der Fermi-Energie ε_F hat eine Änderung der Vibrations-Moden zur Folge [56] und damit Einfluss auf die elastischen Konstanten und die freien Energien. Das wiederum führt zur Änderung des Transformationscharakters von einer zweistufigen zu einer dreistufigen Umwandlung.

Messungen an NiTiNb

Im Gegensatz zu Eisen ist Niob in der NiTi-Matrix praktisch nicht löslich. In NiTi zulegiertes Niob scheidet sich in ca. 1 μm großen Körnern aus. Bei der martensitischen Umwandlung transformieren die Niob-Ausscheidungen natürlich nicht mit. Sie müssen vielmehr durch die Transformationsverzerrung ε_T deformiert werden. Da die benötigte Spannung für plastische Deformation bei Niob sehr niedrig liegt (150-200 MPa), ist die zusätzlich benötigte Energie, die aus einer tieferen Unterkühlung unter die Gleichgewichtstemperatur T_0 ge-

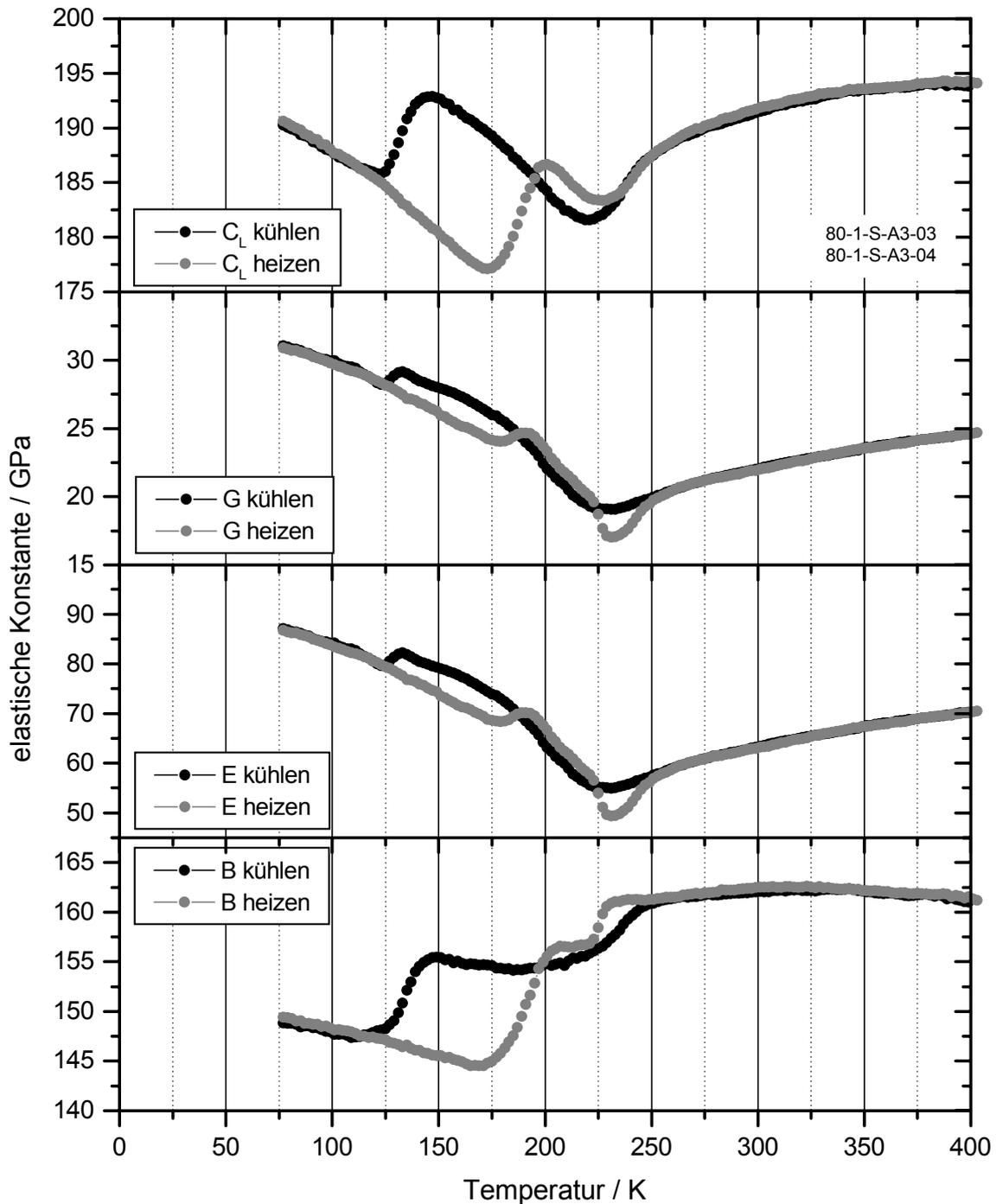


Abb. 6.17 Temperaturabhängigkeit der longitudinalen elastischen Konstante C_L und des Schermoduls G und des daraus berechneten Elastizitäts- und Kompressionsmoduls E bzw. B für die untersuchte NiTiFe-Legierung.

wonnen wird, als irreversibler Beitrag einzuordnen. Da bei der Rücktransformation ebenso eine plastische Deformation erfolgen muss, vergrößert sich durch die Zugabe von Niob die thermische Hysterese beträchtlich.

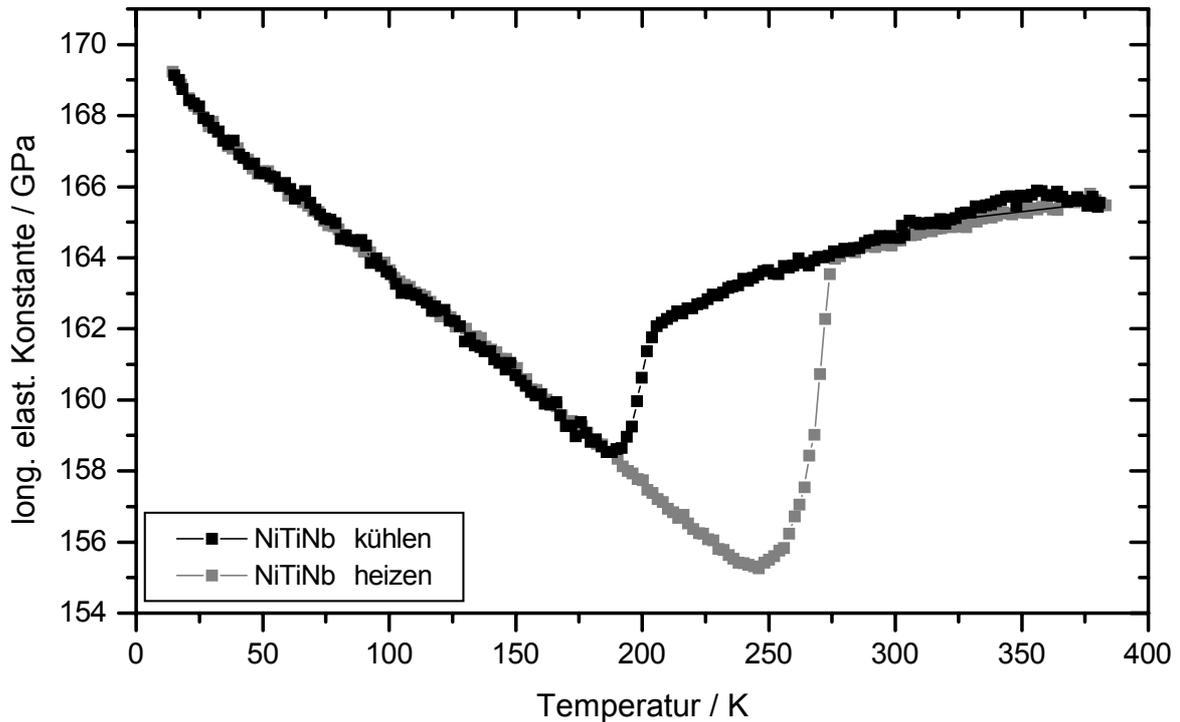


Abb. 6.18 Temperaturabhängigkeit der longitudinalen elastischen Konstante C_L für die untersuchte NiTiNb-Legierung.

Als Grundlage bei der Herstellung der untersuchten NiTiNb-Probe diente eine NiTi-Basislegierung mit 50 at% Ni der zusätzlich ein Niob-Anteil von 9 at% zugefügt wurde. Sie wurde im Projekt B3 des SFB 459 hergestellt.

Bei den Ultraschall-Messungen konnte wegen der starken Zunahme der Dämpfung bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur die transversale Moden nicht mehr gemessen werden. Abb. 6.18 zeigt daher nur das Verhalten der longitudinalen elastischen Konstante C_L der untersuchten NiTiNb-Probe.

Deutlich ist hier der Übergang von der austenitischen in die martensitische Phase bei $M_S = 205$ K zu erkennen. Die Hysterese hat sich mit ca. 70 K gegenüber reinem NiTi etwa um einen Faktor 2 vergrößert.

Messungen an NiTiHf

Die Zugabe von Hafnium, das Titan-Plätze in der NiTi-Matrix einnimmt, ist eine der wenigen Möglichkeiten die Phasenübergangstemperaturen nach oben zu verschieben. Da mit reinen NiTi-Legierungen keine Übergangstemperaturen von mehr als 350 K zu erreichen sind, andererseits aber Hochtemperatur-Formgedächtnismetalle technologisch von großem Interesse sind, sind NiTiHf-Legierungen zur Zeit ein vielversprechendes Untersuchungsgebiet [94].

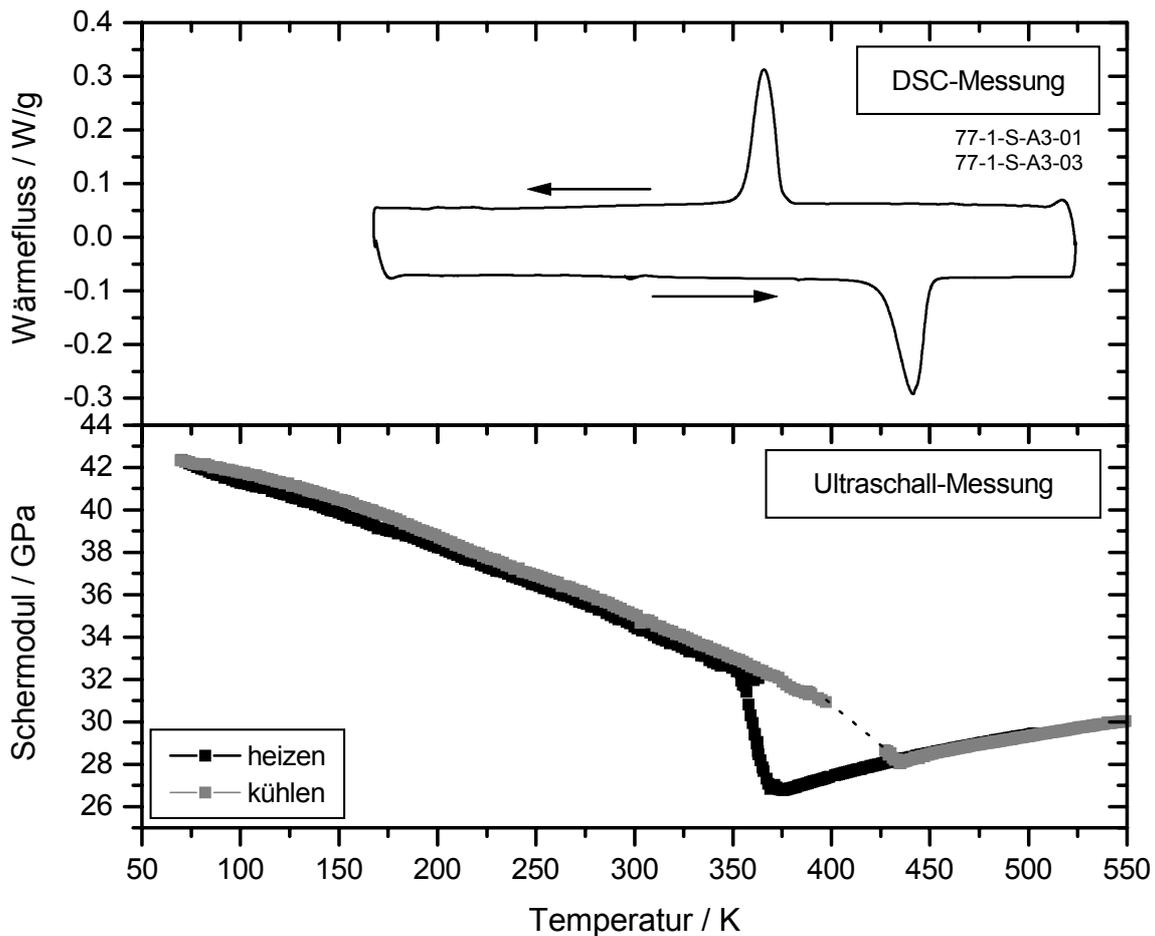


Abb. 6.19 DSC-Signal und gemessener Schermodul G für die untersuchte NiTiHf-Legierung.

Hafnium ist zwar wie das Eisen löslich in der NiTi-Matrix, aber isoelektrisch zu Titan. Die Verschiebung der Übergangstemperaturen ist daher nur auf die unterschiedlichen Ionenradien zurückzuführen.

In dieser Arbeit wurde einer Legierung vom Typ Leg S ein Anteil von 10% Hafnium zulegiert. Die gemessenen DSC-Kurven wie auch der bestimmte Schermodul sind in Abb. 6.19 dargestellt.

Aus den DSC-Messungen zeigt sich, dass die Martensit-Starttemperatur von $M_S = 257$ K durch die Zugabe von Hafnium auf $M_S = 380$ K angestiegen ist. Die Starttemperatur, die sich aus den Ultraschall-Messungen ergibt, liegt um einige Grad tiefer, da hier aus technischen Schwierigkeiten heraus nicht der erste Zyklus gemessen werden konnte. Ähnlich wie beim reinen NiTi sinken aber die Übergangstemperaturen auch im NiTiHf-System mit steigender Zyklenzahl ab [95]. DSC-Messungen über mehrere Zyklen ergaben in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Ultraschall-Messung eine Abnahme von 6 K vom ersten zum zweiten Zyklus, die mit weiteren Zyklen kleiner wurde.

Gegenüber den reinen NiTi-Proben findet man hier abgesehen von den höheren Übergangstemperaturen auch größere Werte für den Schermodul sowohl im Austenit wie auch im martensitischen Bereich.

Zusammenfassung von Kapitel 6

Zunächst wurden die einkristallinen elastischen Konstanten von drei Proben unterschiedlicher Konzentration temperaturabhängig bestimmt. Dabei zeigte sich ein Weichwerden im Austenit mit sinkender Temperatur bei Annäherung an den Phasenübergang. Das Softverhalten der beiden scherelastischen Konstanten C' und C_{44} ist dabei deutlich verschieden. Während bei C' die Werte linear mit der Temperatur abnehmen, wird der Abfall bei C_{44} mit sinkender Temperatur immer steiler.

Die Unterschiede der drei einkristallinen Proben untereinander waren, abgesehen von den verschiedenen Übergangstemperaturen, im Austenit nicht sehr ausgeprägt. Im Martensit fanden sich dagegen deutliche Unterschiede in den Beträgen der elastischen Konstanten. Auch zeigten zwei der Proben einen R-Phasenübergang, der auch durch Lösungsglühen nicht unterdrückt werden konnte. Diese Effekte sind auf Oxide und/oder Karbide zurückzuführen, die bei der Herstellung in großen Mengen entstanden und durch mikroskopische Untersuchungen nachgewiesen wurden.

Technische Legierungen weisen als polykristalline Materialien, in der Regel durch den Herstellungsprozess eine Vorzugsrichtung auf. Da bei den untersuchten Proben durchgeführte mikroskopische Untersuchungen auch hier einen solchen Effekt nahe legten, wurden zunächst Messungen der Richtungsabhängigkeit der elastischen Konstanten in Bezug auf die Strangrichtung vorgenommen. Anschließend wurde die Temperaturabhängigkeit der polykristallinen elastischen Konstanten für vier Proben unterschiedlicher Konzentration bestimmt. Dabei zeigte sich, dass der Schermodul G außerhalb des Bereichs des Phasenübergangs bei allen NiTi-Proben im Rahmen der Messgenauigkeit die selben Werte annimmt. Bei Messungen zu sehr hohen Temperaturen konnte der Übergang vom anharmonischen zum quasiharmonischen Verhalten bei ca. 750 K festgestellt werden.

Untersuchungen der ersten Zyklen durch den martensitischen Phasenübergang zeigten die Absenkung der Martensit-Starttemperatur und die Ausbildung einer R-Phase in einem mittleren Temperaturbereich durch das Entstehen von Versetzungen. Als weitere Konsequenzen der Versetzungsbildung konnten das Absinken des Schermoduls im Martensit und die Veränderung des Transformationsintervalls und der Hysterese beobachtet werden, die im Rahmen thermodynamischer Überlegungen interpretiert wurden. Der direkte Nachweis der Bildung von Versetzungen beim Durchlaufen der nicht vollständig thermoelastischen martensitischen Umwandlung wird im nächsten Kapitel mit der frequenzabhängigen Messung der Ultraschall-Dämpfung vorgenommen.

Schließlich wurden die ternären Legierungen NiTiFe, NiTiNb und NiTiHf untersucht. Die Zugabe von Eisen senkt dabei die Phasenübergangstemperaturen ab und verbreitert so den Bereich des Auftretens der R-Phase, während die Zugabe des nicht löslichen Niob vor allem die Hysterese stark verbreitert. Das Zulegieren von Hafnium schließlich erhöht die Phasenübergangstemperaturen.

Der Vergleich der Beträge des Schermoduls von NiTiFe- und NiTiHf-Legierungen mit reinem NiTi zeigt, dass mit dem Absinken der Übergangstemperaturen durch zulegieren von Eisen auch ein Absinken des Schermoduls verbunden ist, während der umgekehrte Trend, also die Zunahme beider Größen beim Zufügen von Hafnium zu beobachten ist.

7 Einfluss von Versetzungen

7.1 Zeitabhängige Effekte

Es ist ein bekannter Effekt, dass sich bei NiTi durch mehrmaliges thermisches Zyklieren durch den martensitischen Phasenübergang die Übergangstemperaturen nach unten verschieben (Kapitel 6). Die Ursache dieses Verhaltens liegt in dem Umstand, dass die Selbst-Akkommodation durch Zwillingsbildung beim martensitischen Phasenübergang nicht vollständig ist. Ein Teil der Transformationsverzerrung muss elastisch und plastisch akkommodiert werden (siehe Abb. 2.3, Abb. 7.1). Dabei entstehen Versetzungen, die nach der Rückbildung der Martensit-Kristallite im Austenit bestehen bleiben. In der Umgebung der Versetzungen gibt es Spannungsfelder, die die nächste Transformation erschweren. Es sind dann zusätzliche Energiebeiträge und eine tiefere Unterkühlung erforderlich. Da die Versetzungen bei der Umwandlung nur geschert werden, wird dieser Energiebetrag in erster Linie reversibel im Material gespeichert. Betrachtet man die Gleichungen (2.7) und (2.8)

$$-\Delta G_{ch}^{A \rightarrow M} + \Delta G_{rev}^{A \rightarrow M} + E_{irr}^{A \rightarrow M} = 0 \quad (7.1)$$

$$\Delta G_{ch}^{M \rightarrow A} - \Delta G_{rev}^{M \rightarrow A} + E_{irr}^{M \rightarrow A} = 0 \quad \text{für } T < T_0 \quad (7.2a)$$

$$-\Delta G_{ch}^{M \rightarrow A} - \Delta G_{rev}^{M \rightarrow A} + E_{irr}^{M \rightarrow A} = 0 \quad \text{für } T > T_0 \quad (7.2b)$$

so sieht man (vergl. Abb. 2.16), dass die reversiblen Energiebeiträge die Übergangstemperaturen nach unten schieben.

Führt man nun ein Experiment mit 3 thermischen Zyklen durch, wartet dann 2 Tage und wiederholt das Experiment mit der selben Probe für weitere 3 Zyklen, so findet man den

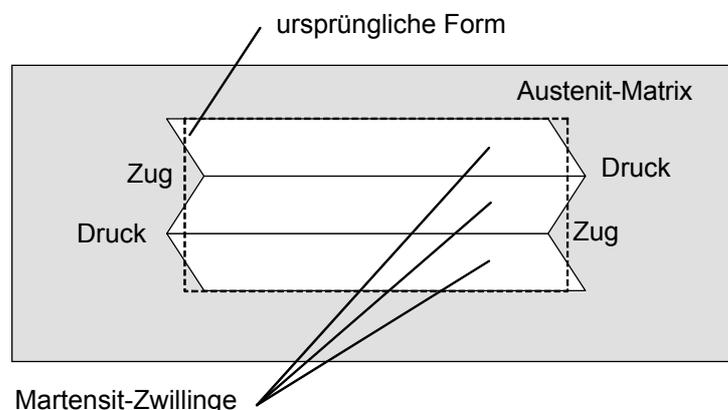


Abb. 7.1 Entstehung von Druck- und Zugspannungen bei der Akkommodation der Restverzerrung bei der Zwillingsbildung.

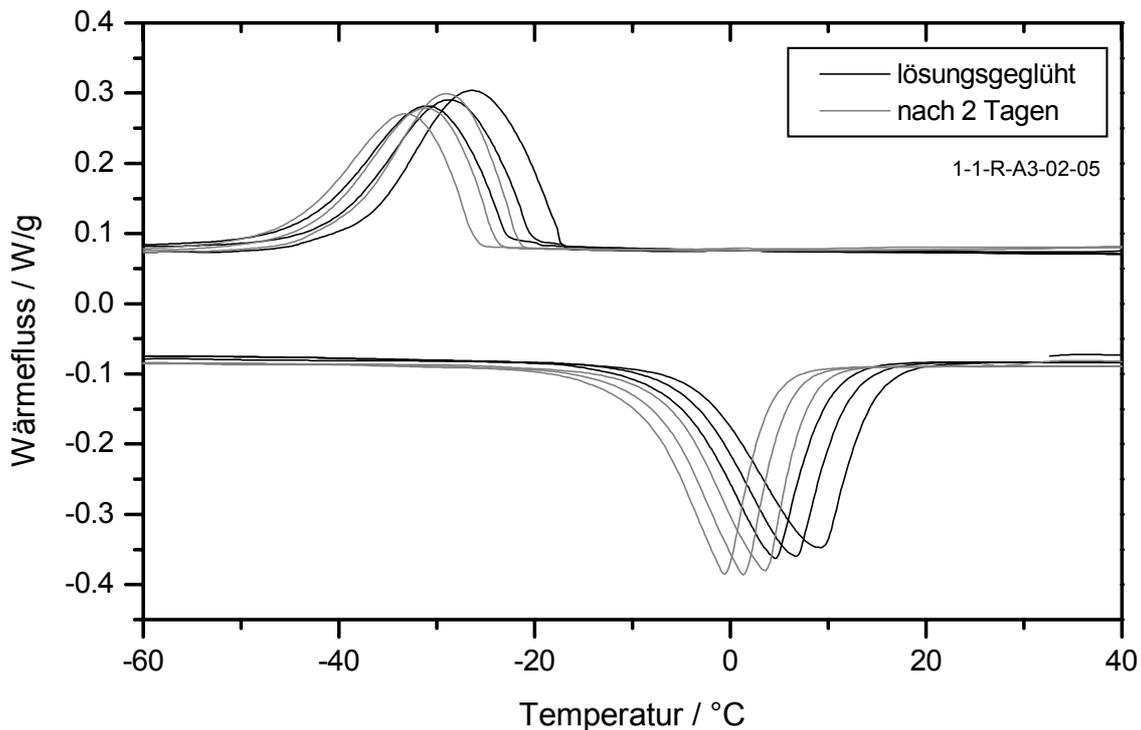


Abb. 7.2 Ergebnis einer DSC-Messung von 3 Zyklen im lösungsgeglühten Zustand und 3 weiteren Zyklen nach 2 Tagen.

bisher wenig beachteten Effekt, dass der dann 4. Zyklus, was die Übergangstemperatur M_S betrifft, nicht an den 3. Zyklus anschließt, sondern zunächst wieder höhere Werte zeigt. Erst die weiteren Zyklen zeigen dann weiter sinkende Übergangstemperaturen (Abb. 7.2). Werden die 6 Zyklen direkt hintereinander durchlaufen findet man dagegen kontinuierlich sinkende Übergangstemperaturen.

Zur Erklärung betrachte man folgendes Modell: die in realen thermoelastischen martensitischen Systemen erzeugten Versetzungen, die zur Beseitigung der verbleibenden Rest-Verzerrungen bei der Selbst-Akkommodation eingebaut werden, sind in den Bereichen, die unter Druck und in denen, die unter Zug stehen, entgegengesetzt (Abb. 7.1). Da diese Bereiche wegen der kleinen Dimensionen der Martensit-Zwillinge sehr dicht zusammenliegen und Versetzungslinien schon bei Raumtemperatur relativ beweglich sind, können sich entgegengesetzte Versetzungslinien zumindest teilweise kompensieren bzw. auslöschen, wenn sie nicht durch ein zu dichtes Versetzungsliniennetzwerk gepinnt sind.

Da Versetzungslinien einen Einfluss auf das Ergebnis eines Ultraschall-Experiments haben (Kapitel 3.6), können mit frequenzabhängigen Ultraschall-Messungen Informationen über Dichte und Länge von Versetzungslinien gewonnen werden.

7.2 Frequenzabhängige Messungen

Zunächst wurden an einer lösungsgeglühten Probe frequenzabhängige Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein Schallkopf direkt auf die Probe aufgebracht und Echoamplituden sowie Laufzeiten der longitudinalen Moden über mindesten 3 Echos gemessen. Durch Verwendung aller vorhandenen Schallköpfe auch in den höheren harmonischen Moden konnte ein Frequenzbereich zwischen ca. 2,5 MHz und ca. 60 MHz abgedeckt werden. Dieser Frequenzbereich entspricht Kreisfrequenzen ω zwischen 16 MHz und 380 MHz. Das Experiment wurde mit der selben Probe wiederholt, nachdem sie 3 mal zwischen flüssigem Stickstoff und kochendem Wasser zyklert wurde. Die gemessenen Dämpfungen α sowie die relativen Änderungen in den Schallgeschwindigkeiten $\Delta v/v_0$ zeigen die Abb. 7.3 und Abb. 7.4. Die Schallgeschwindigkeit ohne den Einfluss von Versetzungen v_0 wurde aus den Messungen bei sehr hohen Frequenzen gewonnen. Dabei war es schwierig den richtigen Überlapp festzustellen. Es ergab sich für beide Zustände übereinstimmend ein Wert von $v_0 = 5380$ m/s.

An die Messkurven wurden die Modellrechnungen aus Kapitel 3.6 (Gleichungen 3.60 und 3.61) angefügt.

$$\alpha = F_\alpha \cdot F(\omega) \quad (7.3)$$

$$\text{mit } F_\alpha = \Omega \cdot \frac{1}{v_0} \cdot \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \Lambda L^2 \omega_0 \quad \text{und} \quad F(\omega) = \frac{d}{\omega_0} \cdot \frac{(\omega/\omega_0)^2}{[1 - (\omega^2/\omega_0^2)]^2 + (\omega/\omega_0)^2 (d/\omega_0)^2}$$

$$\frac{\Delta v}{v_0} = F_v \cdot G(\omega) \quad (7.4)$$

$$\text{mit } F_v = \Omega \cdot \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \Lambda L^2 \quad \text{und} \quad G(\omega) = \frac{1 - (\omega/\omega_0)^2}{[1 - (\omega^2/\omega_0^2)]^2 + (\omega/\omega_0)^2 (d/\omega_0)^2}$$

Für die Fitparameter ω_0 (Resonanzfrequenz) und $a = d/\omega_0$ (Dämpfungsparameter) ergaben sich für die Probe in den beiden unterschiedlich behandelten Zuständen die Werte $\omega_0 = 290$ MHz und $a = 9$. Aus den Faktoren F_α und F_v bestimmen sich mit Hilfe der Gleichungen 3.56 und 3.62 die Länge L und Dichte Λ der Versetzungslinien zu

$$\Lambda = \frac{F_\alpha^2}{F_v} \cdot \frac{\pi^3}{4\Omega} \quad (7.5a)$$

$$L = \sqrt{\frac{2}{1 - \nu_p}} \cdot \frac{F_v}{F_\alpha} \quad (7.5b)$$

Dabei ist ν_p die Poisson-Zahl und Ω der Orientierungsfaktor in der Größe von 0,04. Unter der Voraussetzung, dass die Dämpfung allein durch den Einfluss von Versetzungen zustande kommt, lassen sich damit L und Λ bestimmen. Es ergeben sich die Werte aus Tabelle 7.1.

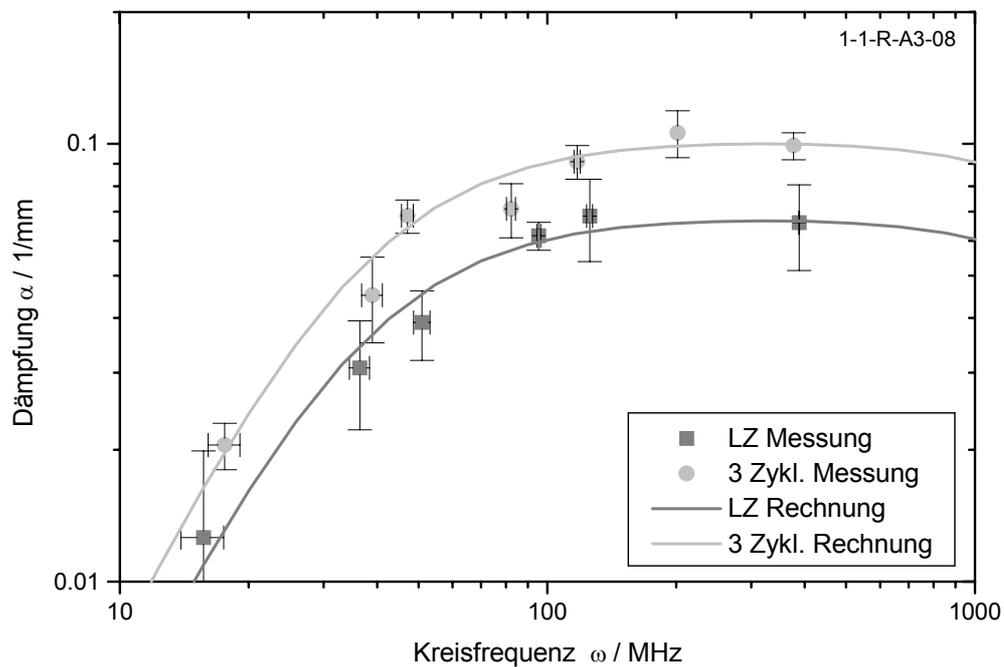


Abb. 7.3 Gemessene Dämpfungen der longitudinalen Moden und berechnete Kurven.

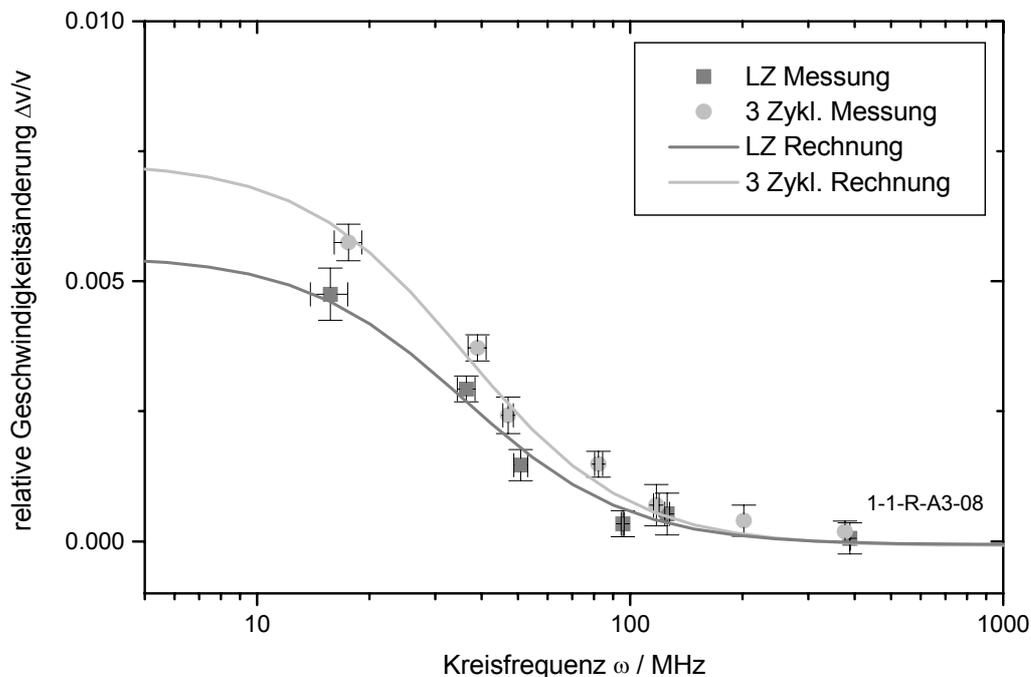


Abb. 7.4 Gemessene Schallgeschwindigkeiten der longitudinalen Moden und berechnete Kurven.

	lösungsgeglühter Zustand	nach 3 thermischen Zyklen
Linienlänge L	0,018 mm	0,016 mm
Linienendichte A	$1,3 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$	$2,2 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$

Tabelle 7.1 Berechnete Versetzungslinienlängen und –dichten in beiden gemessenen Zuständen.

Die bestimmten Linienlängen und –Dichten liegen in dem Rahmen, den man für diese Werte erwartet (A zwischen 10^1 mm^{-1} für Silizium bis 10^9 mm^{-1} für stark deformierte Metalle und L zwischen 10^{-1} mm und 10^{-6} mm). Durch das dreimalige Zyklieren durch die martensitische Umwandlung ändert sich wie erwartet die Versetzungsliniendichte A aber kaum die Linienlänge L .

Beachtet man, dass die Dämpfung tatsächlich nicht ausschließlich durch Versetzungslinien zustande kommt, sondern noch weitere Ursachen hat, dann ist die Dämpfung durch Versetzungslinien bei etwa gleicher Resonanzfrequenz ω_0 kleiner. Ergibt sich somit eine kleinere Länge und eine kleinere Dichte der Versetzungslinien.

Neben den Gleichungen 7.5 a) und b) besteht auch die Möglichkeit die Versetzungslinienlänge L allein aus der Resonanzfrequenz ω_0 der schwingenden Modell-Saite zu bestimmen. Gleichung 3.62 liefert die Beziehung zwischen ω_0 und L :

$$L = \sqrt{\frac{2G}{\omega_0^2 (1 - \nu_p) \rho}} \quad (7.6)$$

Aus dem gemessenen Schermodul G , der Poisson-Zahl ν_p , der Dichte ρ und der Resonanzfrequenz $\omega_0 = 290 \text{ MHz}$ bestimmt sich so die Linienlänge L zu $L = 0,012 \text{ mm}$. Dieser Wert ist zwar kleiner als der aus den Daten von Dämpfung und Schallgeschwindigkeit bestimmten, liegt aber in der selben Größenordnung. Betrachtet man die Abb. 7.3 und 7.4 bzw. Abb. 3.7 und 3.8, so sieht man, dass im vorliegenden Fall wegen der großen Dämpfung und des eingeschränkten Intervalls der zur Verfügung stehenden Frequenzen die Resonanzfrequenz ω_0 nur sehr ungenau bestimmt werden konnte. Die Abweichungen der beiden bestimmten Versetzungslinienlängen ist so zu erklären.

Wenn das Ansteigen der Übergangstemperaturen innerhalb von 2 Tagen wirklich auf die Rekombination von Versetzungslinien zurückzuführen ist, dann sollte sich auch ein zeitabhängiges Verhalten der Ultraschall-Dämpfung zeigen. Abb. 7.5 zeigt den Verlauf der Dämpfung über 36 Stunden bei Raumtemperatur. Deutlich ist eine Abnahme zu erkennen, die aber nicht ganz wieder den alten Wert vor dem Zyklieren erreicht. Ebenso ist ein Wiederanstieg der Schallgeschwindigkeiten zu beobachten.

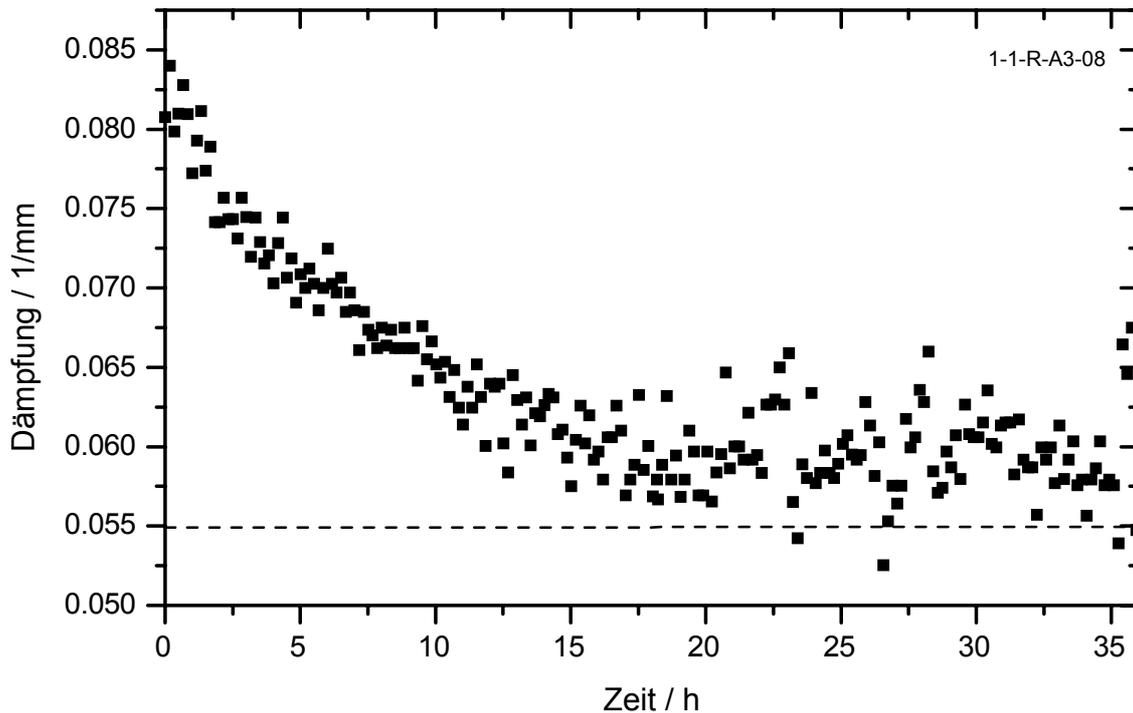


Abb. 7.5 Zeitabhängigkeit der Ultraschall-Dämpfung über 36 Stunden nach 3 thermischen Zyklen. Gestrichelt eingezeichnet ist der Wert im lösungsgeglühten Zustand.

Bei der Messfrequenz von $\omega = 73$ MHz liegt die Dämpfung im zyklierten Zustand bei $\alpha = 0,082 \text{ mm}^{-1}$ und im lösungsgeglühten Zustand bei $\alpha = 0,055 \text{ mm}^{-1}$. Dieser ursprüngliche Wert ist in Abb. 7.5 durch eine gestrichelte Gerade angedeutet. Dass dieser Wert nicht wieder erreicht wird hat seine Ursache darin, dass Versetzungslinien, wenn sie sich kreuzen, an diesen Kreuzungspunkten sehr fest gepinnt werden. Sie werden dadurch immobil und können nicht mehr diffundieren und sich auslösen. Dieser Prozess ist bei den durch die martensitische Umwandlung neu entstandenen Versetzungslinien zum Teil wirksam, so dass sich auch nach noch längeren Wartezeiten die Versetzungsliniendichte und damit die Ultraschall-Dämpfung nicht weiter reduziert.

Da Versetzungen einen direkten Einfluss auf die reversibel gespeicherten und irreversiblen Energiebeiträge bei der Transformation haben, führt die nicht vollständige Zurückbildung der Versetzungsliniendichte zu einer nicht vollständigen Erholung der Übergangstemperaturen. Die weitere thermodynamische Analyse und Bestimmung der Energiebeiträge aus den DSC-Daten aus Abb. 7.2 soll im folgenden Abschnitt vorgenommen werden.

7.3 Bestimmung thermodynamischer Parameter

Aus den DSC-Messungen der Abb. 7.2 lassen sich auch wieder mit den Gleichungen aus Kapitel 2.3 (Gleichungen 2.12 bis 2.14) die bei der Umwandlung beteiligten Energien und Entropien bestimmen. An dieser Stelle sollen aber nur Umwandlungswärme $Q^{A \rightarrow M}$, die gemessene Umwandlungsentropie $S^{A \rightarrow M}$ und die beiden irreversiblen Anteile der Entropie und Energie S_{irr} und E_{irr} , also die Größen, die sich aus den Messkurven direkt bestimmen lassen, betrachtet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 dargestellt.

Der irreversible Anteil der Entropie S_{irr} zeigt inwieweit sich der Zustand der Probe durch das Zyklieren verändert. Sein großer Wert in den ersten Zyklen bedeutet, dass gerade hier in größerem Maße Versetzungen entstehen. Die gemessene Umwandlungsentropie $S^{A \rightarrow M}$ enthält noch den irreversiblen Beitrag, ist aber sonst wieder etwa konstant.

Mit dem großen Wert der irreversiblen Entropie S_{irr} im ersten Zyklus geht auch ein großer Wert der irreversiblen Energie E_{irr} einher, der vor allem durch den Anteil der plastischen Akkommodation ΔE_p bestimmt ist (vergl. Ende von Kapitel 6.3). Wird er nach dem ersten Zyklus kleiner, so zeigt das, dass E_{irr} in den nächsten Zyklen vor allem noch durch die innere Reibung ΔE_R bestimmt wird, die wegen der kleineren Versetzungsliniendichte im Vergleich beider Zustände nach 2 Tagen abgenommen hat. Die geringere Hysteresebreite aus Abb. 7.2, die auch schon in Abb. 6.11 zu finden war, ist damit konsistent.

	lösungsgeglühter Zustand				Zustand nach 2 Tagen			
	$Q^{A \rightarrow M}$ [J/mol]	E_{irr} [J/mol]	$S^{A \rightarrow M}$ [J/K mol]	S_{irr} [J/K mol]	$Q^{A \rightarrow M}$ [J/mol]	E_{irr} [J/mol]	$S^{A \rightarrow M}$ [J/K mol]	S_{irr} [J/K mol]
Zyklus 1	2050	80	8,3	0,65	2000	70	8,0	0,53
Zyklus 2	1950	35	7,7	0,38	1950	30	7,7	0,39
Zyklus 3	1950	35	7,7	0,43	1950	30	7,8	0,45

Tabelle 7.2 Aus den DSC-Messungen der ersten drei Zyklen bestimmten Parameter.

7.4 Druckabhängige Messungen

Der Einfluss von Versetzungslinien zeigt sich bei druckabhängigen Ultraschall-Messungen sehr deutlich durch die dabei einsetzende Veränderung ihrer charakteristischen Eigenschaften.

Unter einer einsetzenden mechanischen Spannung beulen sich die Versetzungslinien wie in Abb. 7.6 aus, bis es schließlich zum Lösen von den schwachen Pinning-Punkten an Punktdefekten kommt (Depinning). Es bleibt das sehr viel stärkere Pinning an Wechselwirkungspunkten von Versetzungslinien. Bei beginnender mechanischer Spannung verlängert sich also zunächst die Linienlänge L , während die Versetzungsliniendichte λ (ebenso wie der

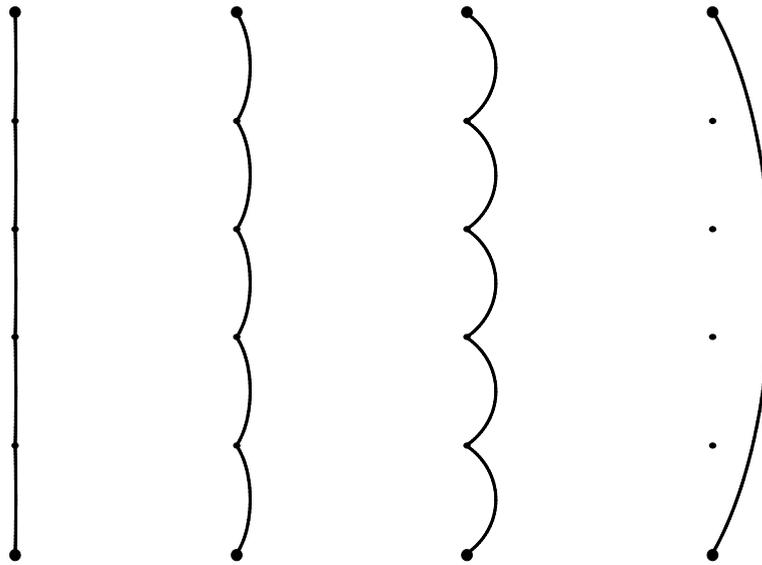


Abb. 7.6 Lösen einer Versetzungslinie unter anwachsendem Druck von schwächeren den Pinning-Punkten.

Geometrie-Faktor Ω) konstant bleibt. Letztere ändert sich erst bei starken mechanischen Spannungen, wenn plastische Deformation einsetzt.

Abb. 7.7 zeigt das Resultat einer druckabhängigen Messung von Schallgeschwindigkeit v und Dämpfung α in der Konfiguration von Abb. 4.7a). Es ist zu beachten dass sich hier verschiedene Effekt überlagern.

Zunächst ist bei sehr kleinen Drücken bis ca. 20 MPa ein sehr steiler Anstieg bzw. Abfall in Schallgeschwindigkeit und Dämpfung zu beobachten. Dieser Effekt ist allein auf die Messmethode zurückzuführen und kommt dadurch zustande, dass die akustische Kopplung zwischen Schallkopf und Stahlblock bzw. zwischen Stahlblock und Probe mit einem Vakuumfett hergestellt wurde. Zu Beginn der Messung sind diese Schichten relativ dick und beeinflussen durch ihre sehr unterschiedlichen akustischen Eigenschaften stark das Ergebnis der Messung. Im weiteren Verlauf wird das Fett aus den Spalten gedrückt, so dass der Effekt bei höheren Drücken verschwindet.

In einem mittleren Druckbereich zwischen ca. 25 MPa und 100 MPa beobachtet man einen Anstieg der Schallgeschwindigkeit, der ebenfalls mit einem Anstieg der Dämpfung einhergeht. In diesem Bereich ist das Verhalten durch den Effekt des Depinning am stärksten von den Versetzungslinien bestimmt.

Der Anstieg der Schallgeschwindigkeit bei Drücken oberhalb von 100 MPa ist schließlich nur noch von den elastischen Konstanten dritter Ordnung bestimmt. In der gewählten Messkonfiguration und bei der Messung mit longitudinalen Moden liefern sie einen Beitrag, der mit steigendem Druck zu einem Anwachsen der Schallgeschwindigkeit führt. Auf die

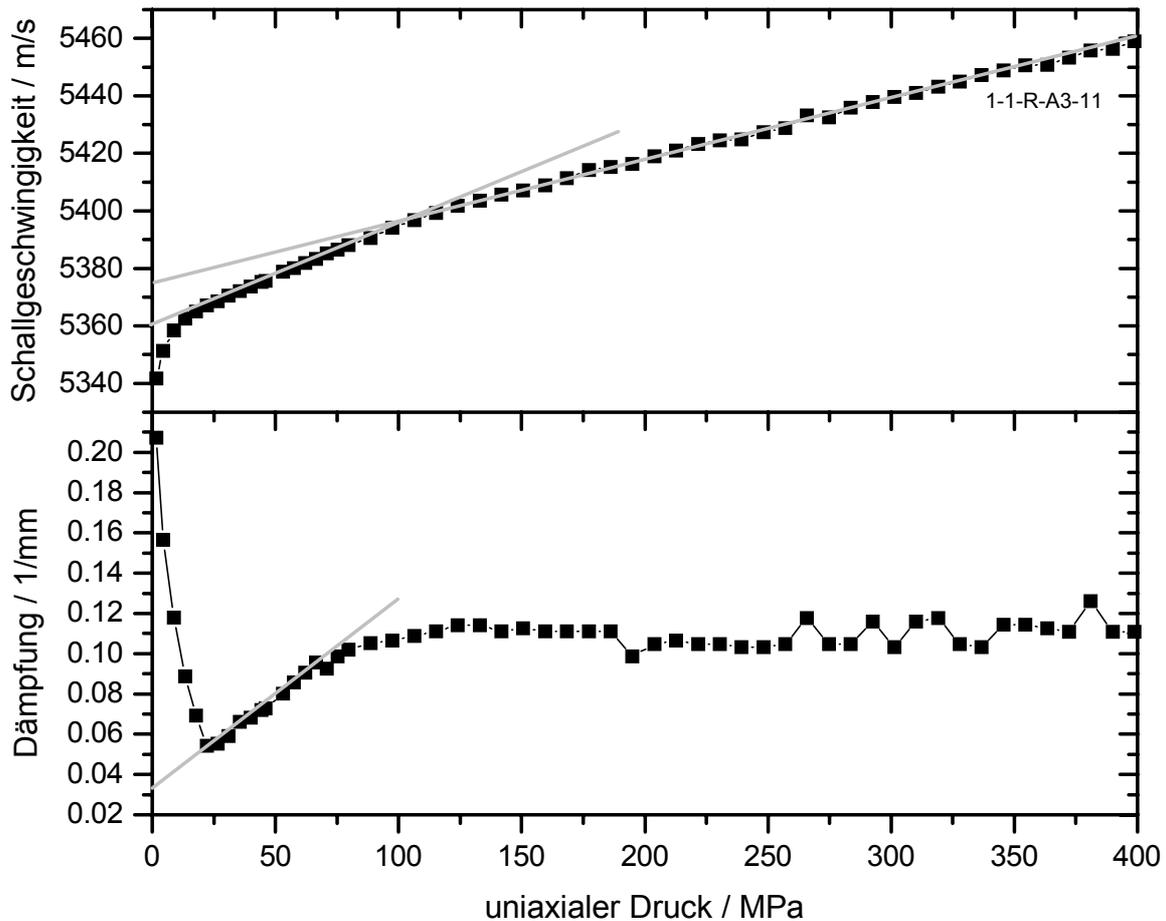


Abb. 7.7 Druckabhängigkeit von Schallgeschwindigkeit und Ultraschall-Dämpfung.

Auswirkung der elastischen Konstanten dritter Ordnung auf das Ergebnis druckabhängiger Ultraschall-Messungen und deren Bestimmung aus dem Ultraschall-Experiment wird in Kapitel 8 näher eingegangen. Die Dämpfung ist in diesem Druckbereich quasi konstant.

Schaut man sich die Gleichung für die Änderung der Schallgeschwindigkeit (Gleichung 3.58) noch einmal an, so stellt sich die Frage, warum beim vorliegenden Experiment der Beitrag der Versetzungen zur Schallgeschwindigkeit positiv ist (vergl. 3.58).

$$v = v_0 \cdot \left[1 - \frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \omega_0^2 \Lambda L^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \right] \quad (7.7)$$

Nach der Theorie würde man bei einer Vergrößerung der Linienlänge L durch Depinning wegen des negativen Vorzeichens und dem L^2 -Term in Gleichung 7.7 für $\omega < \omega_0$ ein Absinken der Schallgeschwindigkeit erwarten.

Die Ursache für das beobachtete Verhalten liegt darin, dass auch die Resonanzfrequenz ω_0 der schwingenden Versetzungslinie abhängig ist von der Linienlänge (siehe Gleichung 3.62

bzw. Gleichung 7.6). Bei der Messfrequenz von $\omega = 31$ MHz liegt man bei der verwendeten Probe wegen der großen Dämpfung schon in der abfallenden (bzw. ansteigenden unter Berücksichtigung des Vorzeichens) Flanke der Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit (vergl. Abb. 3.8 bzw. Abb. 7.4). Mit der Zunahme der Linienlänge verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu kleineren Werten, der frequenzabhängige Teil von Gleichung 3.58 bzw. Gleichung 3.61 wird kleiner und die Schallgeschwindigkeit steigt an.

Zur quantitativen Auswertung der Messungen sind die vereinfachten Gleichungen 3.63 und 3.64, die sonst zur Berechnung von Linienlänge und Liniendichte benutzt werden [86], hier nicht geeignet. Der Fall kleiner Messfrequenzen $\omega / \omega_0 \ll 1$ ist wegen der kleinen Resonanzfrequenz ω_0 bei NiTi nicht erfüllt.

Aus diesem Grund wird in die Gleichungen 3.60 und 3.61 der Zusammenhang zwischen ω_0 und L aus Gleichung 3.62 explizit eingesetzt. Dabei wird zur Abkürzung geschrieben

$$\frac{1}{\omega_0^2} = L^2 \cdot K \quad \text{mit} \quad K = \frac{(1 - \nu_p) \cdot \rho}{2G} \quad (7.8)$$

Setzt man außerdem die Beziehung aus Gleichung 3.56 ein so erhält man nach Zusammenfassen

$$\alpha = \frac{\Omega}{\nu_0} \cdot \frac{2}{\pi^3} (1 - \nu_p) \cdot \Lambda L^2 \frac{\omega^2 K L^2}{[1 - \omega^2 K L^2]^2 + \omega^2 d^2 K^2 L^4} \quad (7.9)$$

$$\frac{\Delta v}{\nu_0} = \Omega \cdot \frac{2}{\pi^3} (1 - \nu_p) \cdot \Lambda L^2 \frac{1 - \omega^2 K L^2}{[1 - \omega^2 K L^2]^2 + \omega^2 d^2 K^2 L^4} \quad (7.10)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich nun die Versetzungsliniendichte Λ einfach eliminieren und die verbleibende Gleichung nach L auflösen. Es ergibt sich:

$$L = \sqrt{\left(\omega^2 K \cdot \left(\frac{\Delta v}{\nu_0} / \alpha \cdot \frac{d}{\nu_0} + 1 \right) \right)^{-1}} \quad (7.11)$$

Ein experimentelles Problem ist die Bestimmung von ν_0 , also der Schallgeschwindigkeit, die ohne den Einfluss von Versetzungen messbar wäre. Im Fall ohne Druck lässt sie sich ermitteln bei hohen Frequenzen, bei denen die schwingenden Versetzungslinien dem Ultraschallfeld nicht mehr folgen können und bei denen Δv verschwindet. In Abschnitt 7.2 wurde dieses ν_0 bestimmt zu $\nu_0 \approx 5380$ m/s.

Bei zunehmendem Druck hat man auch ohne Anwesenheit von Versetzungen einen Anstieg der Schallgeschwindigkeit durch den Einfluss der elastischen Konstanten dritter Ordnung. Diesen Beitrag gilt es nun von dem der Versetzungslinien zu trennen.

Bei genügend hohen Drücken kann man davon ausgehen, dass das Depinning von den schwächeren Pinning-Punkten abgeschlossen ist die Versetzungslinien aber noch an den

starken Pinning-Punkten gehalten werden. Solange noch keine Deformation einsetzt haben die Versetzungslinienlänge L wie auch die Versetzungsliniendichte Λ dann einen festen Wert, der druckunabhängig ist. Die Versetzungslinien liefern dann also einen festen druckunabhängigen Beitrag Δv_d zur Schallgeschwindigkeit und das Druckverhalten ist bis auf diese Konstante nur noch von den elastischen Konstanten dritter Ordnung bestimmt. Tatsächlich sieht man in Abb. 7.7 so ein lineares Verhalten.

Extrapoliert man die Schallgeschwindigkeit bei hohen Drücken zu $p = 0$, so erhält man einen Wert von $v_{p=0} = 5377$ m/s, was einem $\Delta v/v_0 = 0,00056$ entspricht. Ebenso ergibt die Dämpfung hier einen Wert von $\alpha = 0,11$ mm⁻¹. Zum Vergleich mit den Daten der frequenzabhängigen Messungen sind aber auch die zu $p = 0$ extrapolierten Werte in dem mittleren Druckbereich zwischen 25 MPa und 100 MPa, in dem das Depinning abläuft, interessant. Hier ergibt sich $v_{p=0} = 5360$ m/s, was $\Delta v/v_0 = 0,0037$ entspricht und $\alpha = 0,031$ mm⁻¹. Bei den frequenzabhängigen Messungen ergab sich nach Anpassen der Theoriekurven für die hier benutzte Messfrequenz von $\omega = 31$ MHz die Werte $\Delta v/v_0 = 0,0032$ und $\alpha = 0,030$ mm⁻¹. Da beide Messungen an unterschiedlichen Proben durchgeführt wurden spielt beim Vergleich der Ergebnisse hier die Ungenauigkeit in der Probendicke und der Probenpräparation eine Rolle. In diesem Rahmen stimmen die Ergebnisse gut überein.

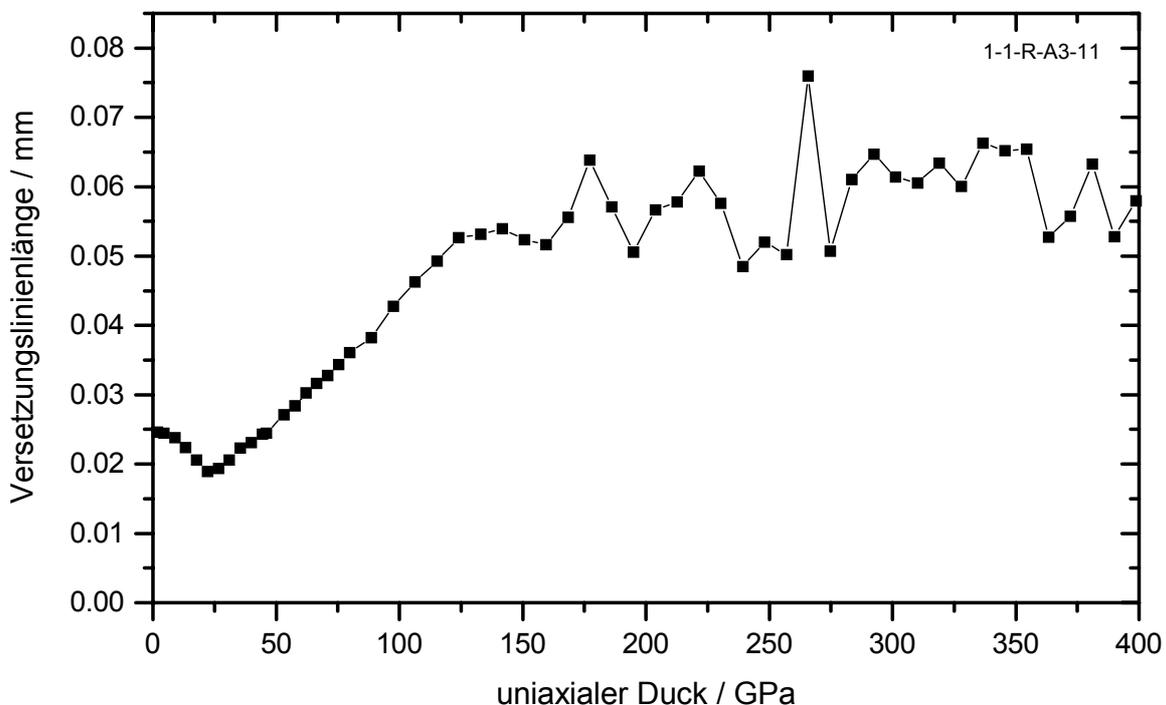


Abb. 7.8 Berechnete Druckabhängigkeit der Versetzungslinienlänge aus Dämpfung und Schallgeschwindigkeit. Eine Änderung der Resonanzfrequenz wird dabei zugelassen.

Da die Steigung in dem Druckverhalten bei hohen Drücken nicht durch Versetzungen gestimmt ist und die Schallgeschwindigkeit für $p = 0$ in Abwesenheit von Versetzungen ebenfalls bekannt ist, lässt sich v_0 und damit $\Delta v/v_0$ druckabhängig bestimmen. Da auch die anderen Größen aus Gleichung 7.11 bekannt sind, kann die Linienlänge L in Abhängigkeit vom angelegten Druck berechnet werden. Abb. 7.8 zeigt das Resultat dieser Berechnung.

Der Abfall der Linienlänge L bei Drücken unterhalb von 25 MPa ist wieder auf die Messmethode zurückzuführen. Oberhalb von 25 MPa findet man wie erwartet eine Zunahme der Linienlänge von (extrapoliert) ca. 0,015 mm bis ca. 0,05 mm bei 125 MPa. Bei noch höheren Drücken ist die Linienlänge dann etwa konstant. In diesem Druckbereich beobachtet man eine starke Streuung in den bestimmten Linienlängen. Das hat seine Ursache darin, dass die Differenzen, die in $\Delta v/v_0$ eingehen, hier sehr klein sind. Eine Ungenauigkeit in den gemessenen Geschwindigkeiten von 1 m/s (entspricht 0,02%) ändert die Linienlänge um 0,01 mm. Insbesondere eine Unsicherheit in der Bestimmung von v_0 verursacht einen großen systematischen Fehler.

Bei großen Linienlängen lässt sich der Betrag der Linienlänge L auch direkt aus der Dämpfung bestimmen. Bei einer Verdreifachung der Linienlänge sinkt nach Gleichung 3.62 bzw. Gleichung 7.8 die Resonanzfrequenz ebenfalls um den Faktor 3. In diesem Fall arbeitet

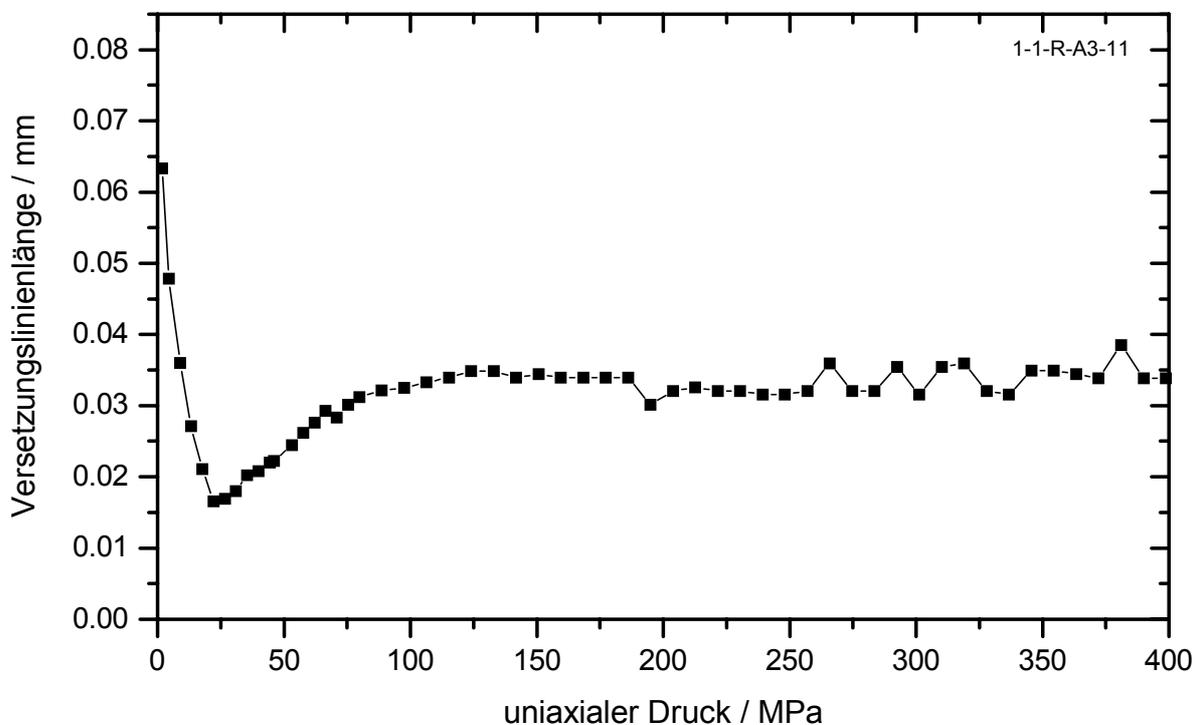


Abb. 7.9 Berechnete Druckabhängigkeit der Versetzungslinienlänge allein aus der Ultraschall-Dämpfung bei kleiner Resonanzfrequenz. Die Dämpfung ist dann nicht mehr frequenzabhängig.

man mit der Messfrequenz nur in dem Plateau der Dämpfungskurve um das Maximum (vergl. Abb. 3.7 bzw. Abb. 7.3) und der frequenzabhängige Term $G(\omega)$ aus Gleichung 3.61 ist dann konstant. Diese Konstante beträgt $C_d = 0,11$. Setzt man wieder in den ersten Teil von Gleichung 3.61 die bekannten Größen ein, so erhält man für L

$$L = \frac{\alpha}{\Omega} \cdot \frac{2}{\pi^3 \Lambda C_d \sqrt{2(1-\nu_p)}} \quad (7.12)$$

Berechnet man die Linienlänge L nach Gleichung 7.12 in Abhängigkeit vom Druck, so erhält man das Ergebnis aus Abb. 7.9. Bei kleinen Drücken beobachtet man wieder einen Anstieg der Linienlänge und eine konstante Länge bei hohen Drücken. Die hier ermittelte Linienlänge ist mit ca. 0,035 mm kürzer als bei der Auswertung mit Dämpfung und Schallgeschwindigkeit mit ca. 0,05 mm. Der Kurvenverlauf ist hier glatter, was auf einen kleineren Einfluss statistischer Fehler hinweist. Bei kleinen Drücken ist die gemachte Näherung sicher nicht gültig, was sich auch darin zeigt, dass die zu $p = 0$ extrapolierte Linienlänge den sehr kleinen Wert $L = 0,01$ mm liefert.

Zusammenfassung von Kapitel 7

Im NiTi-System wurde erstmals die zeitabhängige Erholung der Übergangstemperaturen nach thermischem Zyklieren im Zeitraum von 2 Tagen gefunden.

Da die Verschiebung der Übergangstemperaturen sowie die Hysteresebreite durch reversibel gespeicherte und irreversible Energiebeiträge zustande kommt, die ihrerseits wieder auf die Einwirkung von Versetzungen zurückzuführen sind, wurden einerseits frequenzabhängige Untersuchungen von Ultraschall-Dämpfung und Schallgeschwindigkeit gemacht um direkt Informationen über die Versetzungslinien zu erhalten. Andererseits wurden thermodynamische Untersuchungen zur Bestimmung der beteiligten Energiebeiträge durchgeführt.

Die frequenzabhängigen Ultraschall-Messungen ergaben zunächst eine Zunahme der Versetzungsliniendichte Λ innerhalb der ersten 3 thermischen Zyklen von $1,3 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$ auf $2,2 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$ um etwa einen Faktor 2. Dagegen blieb die Versetzungslinienlänge L hierbei mit 0,018 mm bzw. 0,016 mm etwa konstant.

In den thermodynamischen Untersuchungen zeigte sich die Entstehung von Versetzungen in dem großen Wert des irreversiblen Anteils der Entropie nach dem ersten Zyklus.

Bei zeitabhängigen Messungen der Dämpfung war ein Abfall über einen Zeitraum von ca. 20 Stunden zu beobachten. Wegen der teilweisen Immobilisierung der Versetzungslinien durch gegenseitige Schneidung war eine Erholung auf den ursprünglichen Wert vor den thermischen Zyklen nicht möglich.

Die druckabhängigen Messungen zeigen einen Anstieg der mittleren Versetzungslinienlängen L um einen Faktor 2-3. Er kommt zustande durch das Lösen der Versetzungen von schwächern Pinning-Punkten an Punkt-Defekten durch die äußere mechanische Spannung.

8 Einfluss von mechanischer und thermischer Beanspruchung

In diesem Kapitel sollen zunächst die Ergebnisse druckabhängiger Messungen und die daraus bestimmten polykristallinen elastischen Konstanten 3. Ordnung vorgestellt werden. In den weiteren Abschnitten wird dann deren Einfluss auf die Resultate, die bei thermomechanisch behandelten Proben gewonnen wurden, untersucht. Abschließend soll kurz auf die aus Zugversuchen bestimmten elastischen Konstanten und Messungen mit Oberflächenwellen eingegangen werden.

8.1 Druckabhängige Messungen

Zur vollständigen Charakterisierung des druckabhängigen Verhaltens der elastischen Eigenschaften ist es nötig unter uniaxialem wie auch unter hydrostatischem Druck zu messen. Die zur Verfügung stehende Apparatur zur Erzeugung hydrostatischer Drücke kann nur wenige MPa Druck erzeugen. Da zur Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung ein Satz von Messungen unter uniaxialem Druck ausreicht, wurde hier auf die Messung unter hydrostatischem Druck verzichtet.

Da es zur Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung aus einem Ultraschall-experiment nötig ist die Schallwelle in unterschiedliche Richtungen in Bezug auf die Spannungsrichtung einzukoppeln, ist es experimentell sehr viel einfacher Experimente unter Druck nach Abb. 4.7 durchzuführen als unter Zug. Zwar ist bekannt, dass es beim NiTi-System eine ausgeprägte Zug-Druck-Asymmetrie gibt, diese Asymmetrie bezieht sich aber weitestgehend auf Lage und Länge des Umwandlungsplateaus. Der linear-elastische Bereich vor der Umwandlung sollte unter Druck und Zug symmetrisch sein [96].

Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung

Um Informationen über die elastischen Konstanten dritter Ordnung sowohl im Austenit als auch im Martensit zu erhalten, wurde je eine Probe vom Typ Leg S, die eine Austenit-Endtemperatur von 289 K hat, und vom Typ Leg H mit einer Martensit-Endtemperatur von 325 K präpariert. Bei Raumtemperatur ist die erste Probe austenitisch, während die zweite martensitisch ist. Da es auf der einen Seite notwendig ist quer zur Druckrichtung zwei parallele Probenseiten zu haben, um auch hier eine Schallwelle einkoppeln zu können, sich aber auf der anderen Seite auch möglichst homogene Spannungszustände ausbilden können sollen, wurde eine quaderförmige Probenform gewählt, die der Würfelform möglichst nahe kommen sollte.

Bei der Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung aus spannungsabhängigen Messungen der Schallgeschwindigkeit nach den Gleichungen aus Tabelle 3.1 besteht das Problem, dass einerseits die angelegten mechanischen Spannungen hoch genug sein müssen, um den Effekt durch die Bewegung der Versetzungslinien zu sättigen, auf der anderen Seite

dürfen die mechanischen Spannungen nicht zu hoch sein, um Effekte durch spannungsinduzierte Martensitbildung bzw. spannungsinduzierte Martensitreeorientierung zu vermeiden. In Vorversuchen wurde daher bis zu sehr hohen Spannungen gemessen um eine spannungsinduzierte Umwandlung zu erreichen und so die zulässigen Maximalspannungen abschätzen zu können.

Es zeigte sich dass eine spannungsinduzierte Martensitbildung aus dem Austenit bei den untersuchten Legierungen ab ca. 400 MPa einstellte. Die spannungsinduzierte Martensitreeorientierung setzte dagegen schon bei ca. 250 MPa ein. Für die Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung wurden daher Maximaldrücke von 180 MPa im Austenit und 150 MPa im Martensit gewählt. Der Bereich, in dem der Einfluss von Versetzungslinien auf die Schallgeschwindigkeit wirksam ist, ist bei den Ergebnissen sehr gut an der Änderung der Steigung zu erkennen. Abb. 8.1 zeigt eine typische Messkurve in der senkrechten Konfiguration aus Abb. 4.7 b). Wie auch in Abb. 7.7 ist die Änderung der Steigung gut zu

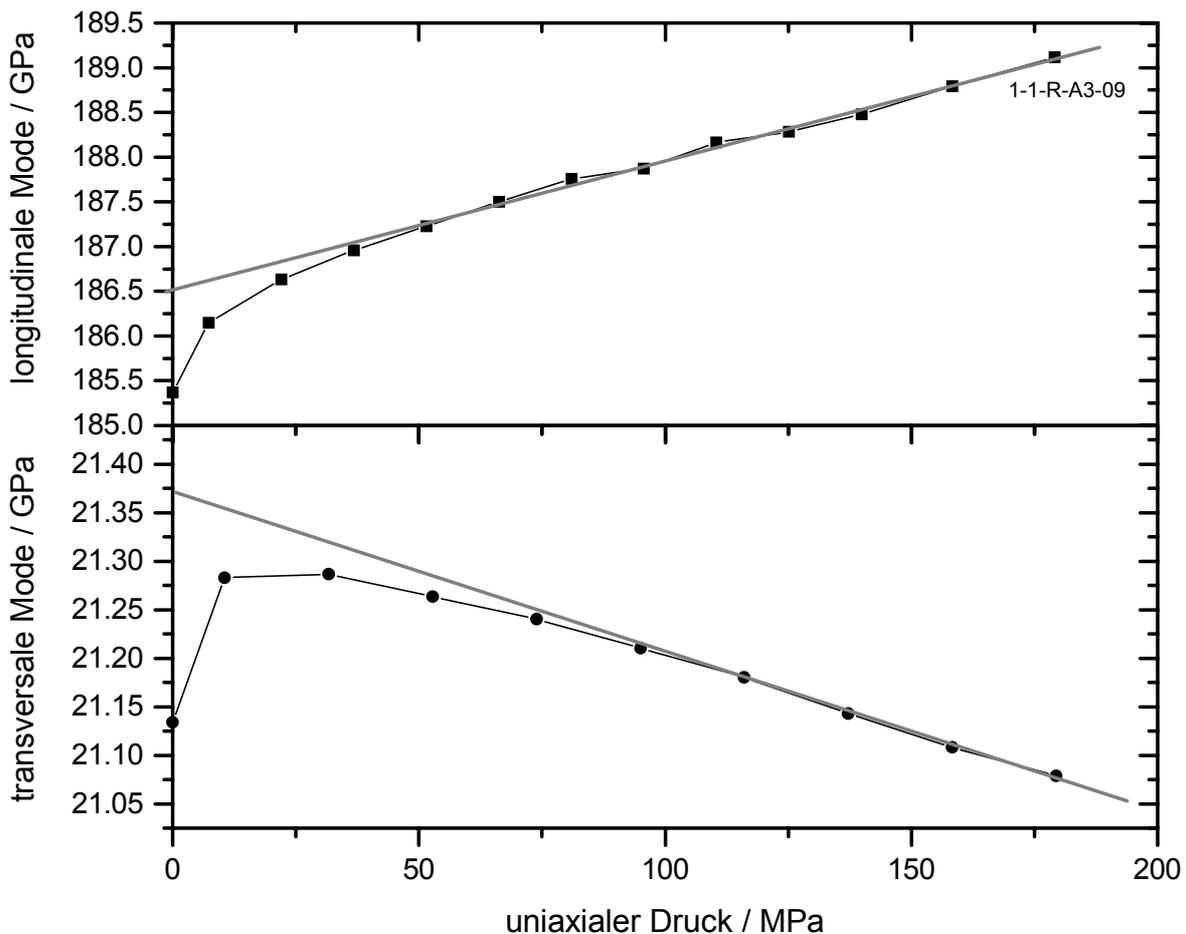


Abb. 8.1 Gemessene Druckabhängigkeiten der longitudinalen Mode (oben) und transversalen Mode mit Partikelbewegung parallel zur Druckrichtung (unten). Die Daten wurden nicht mit der veränderlichen Weglänge korrigiert.

erkennen. Man beachte, dass dort aber die Schallgeschwindigkeiten mit der ebenfalls gemessenen druckabhängigen Weglänge für den Schallpuls korrigiert wurde, während dies hier bei der Auswertung berücksichtigt wird. Für die Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung ist nun aber der obere Teil der Messkurve interessant. Wie die Untersuchungen in Kapitel 7.4 zeigen, bewirkt hier der Einfluss der Versetzungen nur eine Verschiebung der Kurven, die Steigung, die hier aber ausgewertet wird, bleibt davon unberührt.

Die interessierenden Steigungen der druckabhängigen Messungen wurden als Änderung der elastischen Konstanten ΔC pro Druck p in der Form $\Delta C/\Delta p = (\rho_0 W^2)'$ bestimmt und sind in Tabelle 8.1 aufgeführt (Dichte ohne Druck ρ_0 und natürliche Schallgeschwindigkeit W). Berücksichtigt wurden folgende Moden mit Ausbreitungsrichtung quer zur Druckrichtung: die longitudinale Mode (Index L), die transversale Mode mit Partikelbewegung parallel zur Ausbreitungsrichtung (Index T_p) und die transversale Mode mit Partikelbewegung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (Index T_s).

	$\left(\Delta C/\Delta p\right)_L$	$\left(\Delta C/\Delta p\right)_{T_p}$	$\left(\Delta C/\Delta p\right)_{T_s}$	$\left(\Delta C/\Delta p\right)_{T_{hyd}}$
Leg S I	13,9	- 1,6	- 2,2	- 2,0
Leg S II	3,3	- 1,1	- 0,8	- 1,3
Leg H	- 3,3	- 2,3	- 2,9	-2,6

Tabelle 8.1 Gemessene und berechnete Druckableitungen des Schermoduls der untersuchten Legierungen für verschiedene Ausbreitungsmoden.

Da bekannt ist, dass die untersuchten Proben eine Textur aufweisen und die elastischen Konstanten dritter Ordnung sehr empfindlich auf Anisotropien sind, wurde außerdem die Probe vom Typ Leg S in zwei Richtungen vermessen. Zum einen lag die Druckrichtung in Strangrichtung (Leg S I), zum anderen senkrecht dazu (Leg S II). Bei den Messungen an der Probe vom Typ Leg H war auch die Druckrichtung parallel zur Strangrichtung.

Neben den drei benötigten Druckableitungen enthält Tabelle 8.1 auch noch die daraus berechnete Druckableitung der transversalen Mode unter hydrostatischem Druck $\left(\Delta C/\Delta p\right)_{T_{hyd}}$.

Mit den Steigungen aus Tabelle 8.1 wurden schließlich aus den quer zur Spannungsrichtung gemessenen Moden mit den Gleichungen aus Tabelle 3.1 die elastischen Konstanten dritter Ordnung ν_1 , ν_2 und ν_3 bestimmt. Die berechneten Werte für die drei untersuchten Proben finden sich in Tabelle 8.2.

	ν_1 / GPa	ν_2 / GPa	ν_3 / GPa
Leg S I	- 610	+ 190	- 27
Leg S II	+ 340	+ 60	- 18
Leg H	+ 820	+ 160	- 33

Tabelle 8.2 Aus den Druckableitungen berechnete Lamé-Konstanten dritter Ordnung.

Messungen bei großen Drücken

Bei Drücken oberhalb von ca. 400 MPa kann bei einer Legierung vom Typ Leg S spannungsinduziert eine martensitische Phasenumwandlung stattfinden. Abb. 8.2 zeigt das Ergebnis eines Ultraschall-Experiments im Vergleich mit dem eines Zugversuchs an je einer superelastischen Probe des selben Legierungstyps im lösungsgeglühten Zustand. Die Ausbreitungsrichtung der Welle war bei diesem Experiment quer zu Druckrichtung, damit in beiden Fällen die Verlängerung der Probe und damit die Ausrichtung der Martensit-Kristallite in Messrichtung ist. Die Änderung der Probenlänge im Ultraschallexperiment ist hier berücksichtigt.

Obwohl es sich hier um eine superelastische Probe handelt, findet bei Entlastung keine Rückumwandlung statt. Die Form der Spannungs-Dehnungs-Kurve erinnert eher an den

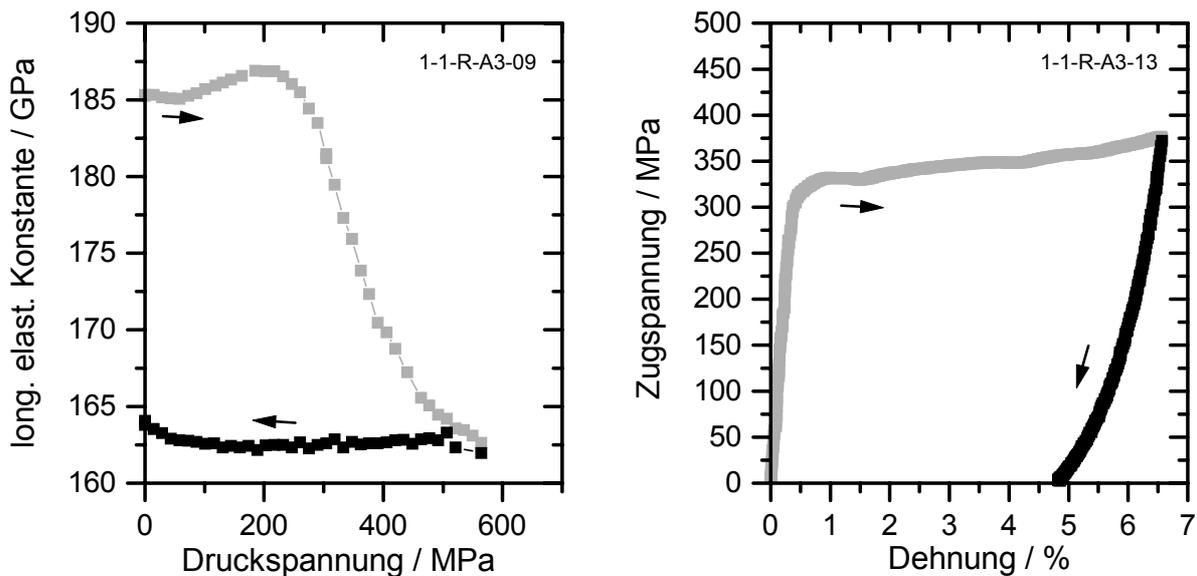


Abb. 8.2 Druckabhängigkeit der longitudinalen Mode mit Ausbreitungsrichtung quer zur Druckrichtung im Vergleich mit dem Zugversuch im lösungsgeglühten Zustand einer austenitischen Probe.

Formgedächtnis-Effekt. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass sich lösungsgeglühte Proben sehr leicht plastisch Verformen lassen. Bei der martensitischen Umwandlung unter Spannung entstehen Versetzungen, die durch die begleitenden Verspannungen den Martensit auch nach der Rückumwandlung stabilisieren. Da dieser Martensit im nächsten pseudo-elastischen Zyklus nicht mehr zur Umwandlung zur Verfügung steht, spricht man hier von ‚totem Martensit‘.

Den Einfluss der Verspannungen auf das temperaturabhängige Verhalten des Schermoduls G nach einem Druckversuch ist in Abb. 8.3 gezeigt. Die Probe wurde nach dem Druckexperiment aufgewärmt, um den spannungsinduzierten Martensit zurückzubilden, so dass allein der Effekt der Versetzungsbildung untersucht werden konnte. Deutlich ist das verspannungsinduzierte Aufweichen und die Vergrößerung der Differenz von M_S und M_f durch Vergrößerung des elastisch gespeicherten Anteils der Energie auf Grund von Versetzungen zu erkennen.

Aus Abb. 8.2 ist weiter zu erkennen, dass das recht scharf definierte Spannungsplateau im Zugversuch mit einer Breite von ca. 50 MPa unter Druck über einen weiteren Spannungsbereich von über 300 MPa verteilt ist. Der Grund dafür ist, dass bei einer Verkürzung der Probe die Anzahl der günstigen Martensit-Varianten für die Formakkommodation deutlich geringer ist [96]. Dadurch kann die von außen vorgegebene Längenverkürzung durch die Um-

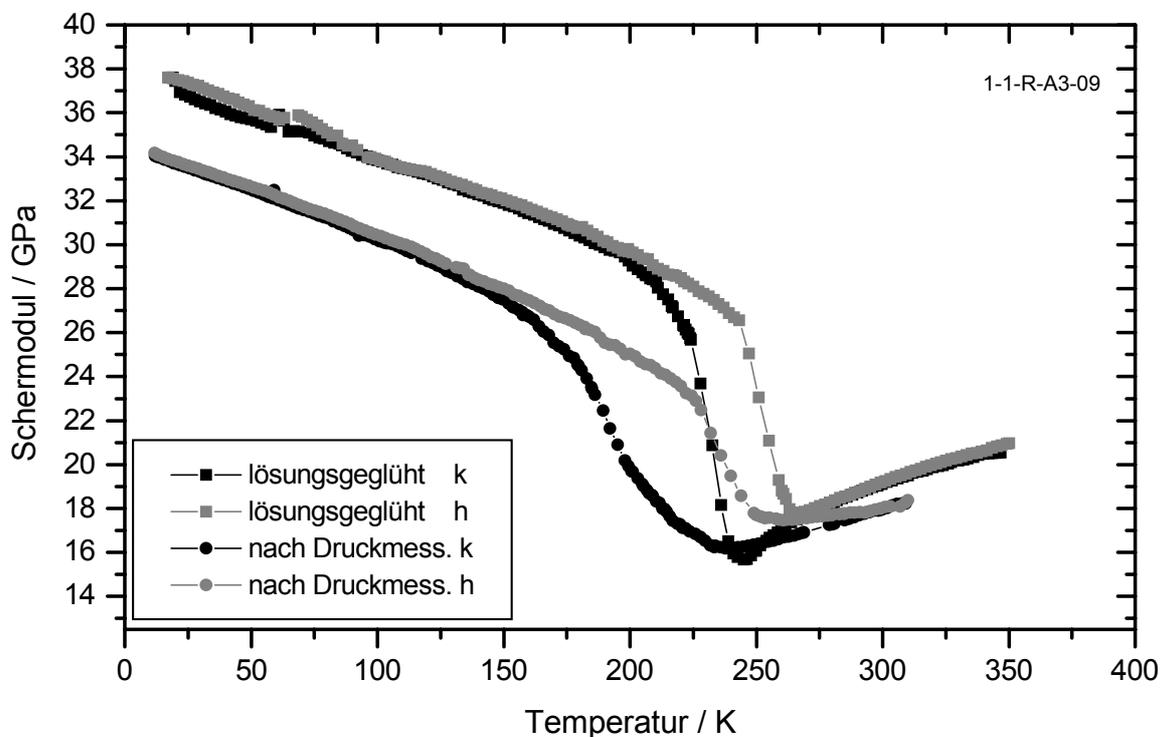


Abb. 8.3 Temperaturabhängigkeit der transversalen Mode nach dem Druckexperiment aus Abb. 8.2 und Aufwärmen auf 373 K zur Martensitrückbildung.

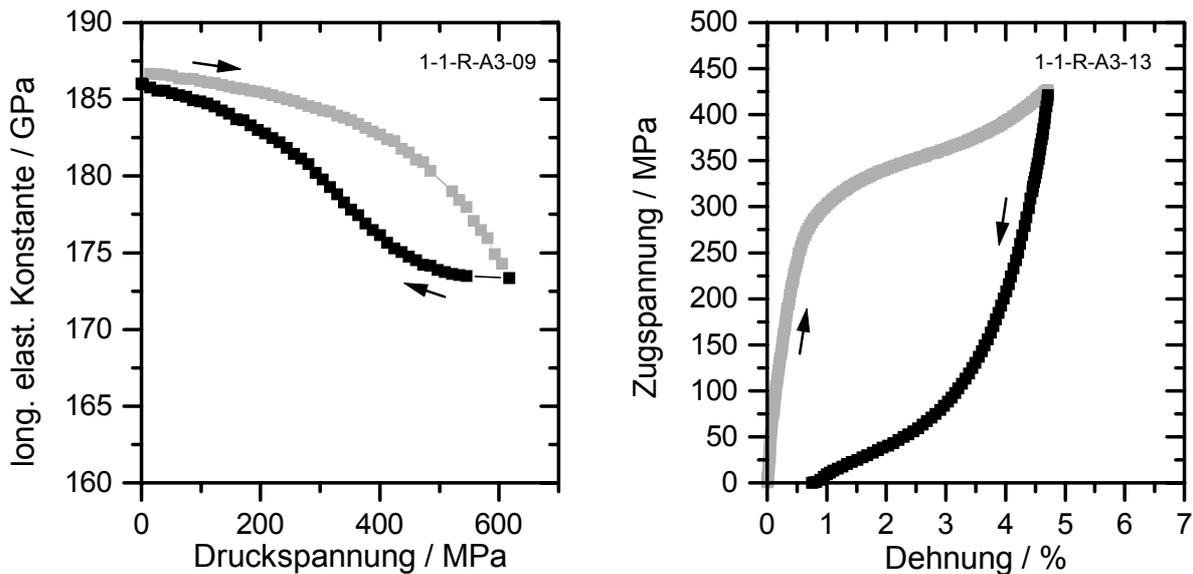


Abb. 8.4 Druckabhängigkeit der longitudinalen Mode mit Ausbreitungsrichtung quer zur Druckrichtung im Vergleich mit dem Zugversuch im wärmebehandelten Zustand einer austenitischen Probe.

wandlung nicht für alle Kornorientierungen vollständig kompensiert werden und ein Teil der neu entstandenen Martensitkristalle wird zunächst elastisch und dann auch plastisch verformt. In anderen Körnern wird nur eine Komponente der äußeren Spannung für die Umwandlung wirksam, so dass insgesamt ein höherer Druck notwendig ist.

Um zu prüfen, welchen Einfluss eine Erhärtung der Matrix durch Ausscheidungen auf das elastische Verhalten unter einer mechanischen Spannung hat, wurden aus dem selben Material zwei neue Proben hergestellt, die vor Beginn der Experimente bei 400°C für 100 min wärmebehandelt wurden. Durch diese Prozedur entstehen in dem Material Ausscheidungen. Das Ergebnis der Messungen in Analogie zu denen in Abb. 8.2 sind in Abb. 8.4 dargestellt. Zur besseren direkten Vergleichbarkeit wurde in beiden Teildiagrammen die selbe Skalierung wie in Abb. 8.2 gewählt.

Der deutlichste Effekt durch das Einbringen von Ausscheidungen ist wie zu erkennen die Änderung der Hystereseschleife zu einem geschlossenen Typ. Durch die bei der Wärmebehandlung entstehenden Verspannungen und Versetzungen wird die Bewegung von Versetzungslinien bei der Transformationsverzerrung stark eingeschränkt, so dass bei Nachlassen der Spannung der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt werden kann. Diese Art der Ausscheidungshärtung oder eine Kaltverfestigung durch Einbringen von Versetzungen durch plastische Deformation wird technisch oft benutzt, um die NiTi-Matrix zu erhärten und die superelastischen Eigenschaften zu verbessern [8].

Durch die starken Eigenspannungen, die natürlich in dem quasi-isotropen Material vor dem Zugversuch keine Vorzugsrichtung aufweisen, wird das Spannungsplateau bei der Umwandlung auf etwa den doppelten Bereich erweitert. Gleichzeitig sinkt die Plateaulänge ab. Durch die Anwesenheit der Ausscheidungen, die bei der martensitischen Umwandlung als Hindernis wirken, entstehen im Verlaufe der Transformation im Material immer größere Spannungen, die je nach Ausrichtung lokal den Austenit stabilisieren können. So wandelt die Probe nicht vollständig um und die Plateaulänge verkürzt sich.

An der Ultraschallmessung in Abb. 8.4 sieht man sehr deutlich die Erhärtung des Materials an der Verschiebung der Umwandlungsspannung nach oben. Dieser Effekt ist unter Druck deutlich stärker ausgeprägt als unter Zug, so dass bei der in diesem Experiment maximal erreichbaren Druckspannung von 600 MPa die Umwandlung noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Die Untersuchung der spannungsinduzierten Martensitreorientierung wurde an einer Legierung vom Typ Leg H bei Raumtemperatur vorgenommen. Die Resultate sind analog zu denen in Abb. 8.2 in Abb. 8.5 dargestellt. Auch hier wurde wieder zur besseren Vergleichbarkeit in beiden Teildiagrammen die selbe Skalierung wie in Abb. 8.2 gewählt.

Im Zugversuch zeigt sich im Vergleich zur spannungsinduzierten Martensitbildung ein niedrigeres Umwandlungsplateau, das aber wegen der anderen Ni-Konzentration und der damit verbundenen anderen Umwandlungstemperatur (siehe Kapitel 2.3) verständlich ist. Sonst zeigt sich hier wie beim Formgedächtnis-Effekt erwartet die typische offene Hystereseschleife.

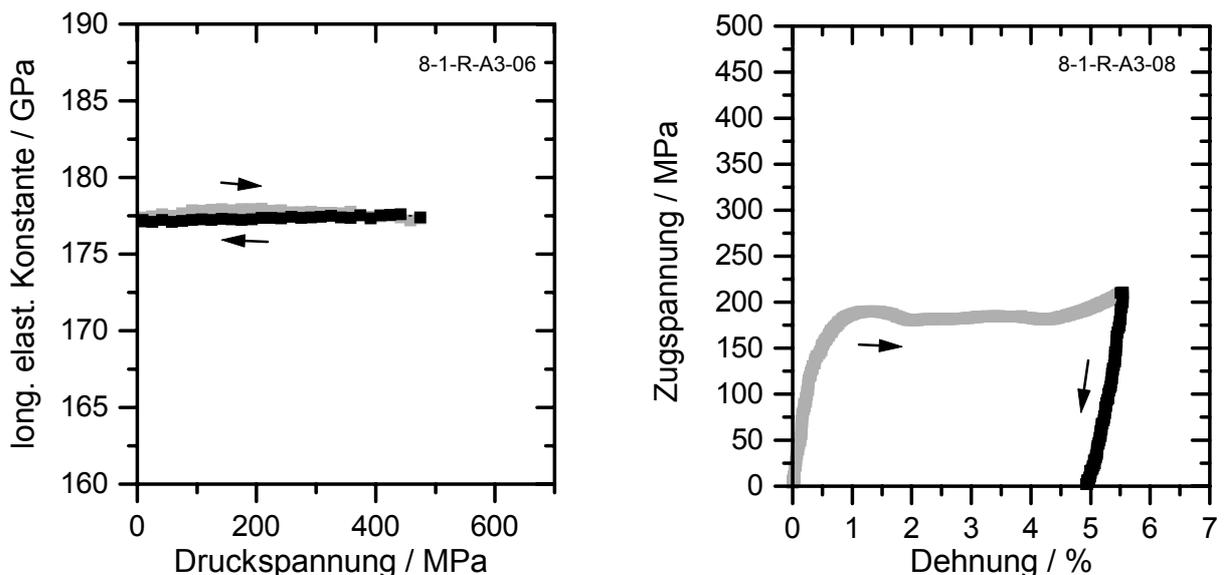


Abb. 8.5 Druckabhängigkeit der longitudinalen Mode mit Ausbreitungsrichtung quer zur Druckrichtung im Vergleich mit dem Zugversuch bei einer martensitischen Probe.

Beim Ultraschallexperiment zeigt sich kaum eine Druckabhängigkeit der gemessenen longitudinalen elastischen Konstante. Die Probe befindet sich im Gegensatz zu den anderen Experimenten ausschließlich im martensitischen Zustand, so dass kein Phasenübergang stattfindet. Die Änderung der Anisotropie durch die Reorientierung allein hat hier keine große Auswirkung auf die elastische Konstante.

Diskussion

Betrachtet man die elastischen Konstanten dritter Ordnung aus Tabelle 8.2, so fällt zum einen die große Streubreite der vorkommenden Werte auf, zum anderen sollten sie vorwiegend negativ sein [72]. Messungen der einkristallinen elastischen Konstanten dritter Ordnung an Kupferbasis-Formgedächtnislegierungen [97] zeigten, dass tatsächlich alle ermittelten Werte negativ sind und einen Betrag von mehr als 1 GPa haben. Auch die aus diesen Werten berechneten polykristallinen elastischen Konstanten dritter Ordnung sind durchweg negativ.

Es ist aber zu beachten, dass bei der Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung aus den Gleichungen aus Tabelle 3.1 auch die elastischen Konstanten zweiter Ordnung mit eingehen. Insbesondere die Poisson-Zahl ν_p hat hier einen großen Einfluss. In den Ausdrücken der Form $(2\nu_p - 1)$, wie sie in Verbindung mit den Lamé-Konstanten dritter Ordnung ν_1 und ν_2 vorkommen, hat eine kleine Unsicherheit in ν_p einen großen Fehler in ν_1 und ν_2 zur Folge, wenn der Betrag von ν_p in der Nähe von 0,5 ist. Im NiTi-System wurde die Poisson-Zahl ν_p zu $\nu_p = 0,45$ bestimmt.

Ein weiteres Problem bei der Berechnung der elastischen Konstanten dritter Ordnung ist der Elastizitätsmodul E . Er geht in die Gleichungen aus Tabelle 3.1 ein, um die Pfadlängenänderung bei der Schallgeschwindigkeitsmessung zu berücksichtigen. Wie in Kapitel 6.1 erläutert, ist aber durch die martensitische Umwandlung, die durch innere Verspannungen lokal schon bei recht kleinen äußeren Spannungen einsetzen kann, der Elastizitätsmodul E_p , der für die Dehnung bzw. Stauchung der Probe relevant ist kleiner als der aus dem Ultraschall-Experiment bestimmten E_U . In die Gleichungen aus Tabelle 3.1 wurde daher ein Wert von $E_p = 30$ GPa eingesetzt, der aus der gleichzeitigen Messung der Probendicke während des Experiments bestimmt wurde, auch wenn er inkonsistent mit den Lamé-Konstanten zweiter Ordnung λ und μ ist.

Das Berechnungsverfahren für die Werte der Lamé-Konstanten dritter Ordnung mit dem Gleichungssystem aus Tabelle 3.1 ist sehr empfindlich auf Fehler in den Eingangsdaten. Besonders Unsicherheiten in den elastischen Konstanten zweiter Ordnung (insbesondere in der Poisson-Zahl ν_p bei den vorliegenden Werten $\nu_p \approx 0,5$ durch die Terme $(2\nu_p - 1)$) führen zu Fehlern der Lamé-Konstanten dritter Ordnung in der Größenordnung der Werte selbst. Daher sollen im Folgenden nicht die berechneten Lamé-Konstanten dritter Ordnung verwendet werden, sondern die gemessenen Druckableitungen aus Tabelle 8.1. Diese Vorgehensweise ist bei der Bestimmung von Eigenspannungen aus Ultraschallmessungen üblich [98,99]. Wie der Vergleich der richtungsabhängigen Untersuchungen (Leg S I und Leg S II) zeigt, ist ein weiteres Problem die vorhandene Anisotropie, die auch schon in

Kapitel 6.2 untersucht wurde. Die Daten aus Tabelle 8.1 zeigen aber, dass sie sich vor allem auf die Messungen der longitudinalen Mode, und damit den Kompressionsmodul, auswirkt, wogegen die transversalen Moden alle größenordnungsmäßig den selben Wert haben.

Schließlich stellt sich die Frage inwieweit sich hier tatsächlich homogene Spannungszustände einstellen. Durch die Reibung wird die Probe sicherlich an der Ober- und Unterseite in der Querdilatation behindert, so dass sie sich in der Mitte ausbeult. Die Messung der verschiedenen Moden mit unterschiedlichen Schallköpfen wird sicher nicht immer an exakt der selben Stelle erfolgen, so dass hier unterschiedliche Spannungszustände gemessen werden. Da die Messung aber jeweils möglichst in der Mitte der Probe gemacht wurde, ist zu erwarten, dass die dadurch hervorgerufenen Änderungen nicht sehr groß sind.

Bei den Messungen zu hohen Drücken ist das Absinken der longitudinalen elastischen Konstante bei $p = 0$ von ursprünglich ca. 185 GPa auf einen Wert von ca. 163 GPa bei $p \neq 0$ (Abb. 8.2) sowohl auf die unterschiedlichen Werte der elastischen Konstanten zweiter Ordnung in Austenit und Martensit, als auch auf den Einfluss der elastischen Konstanten dritter Ordnung zurückzuführen. Die Extrapolation der Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen der longitudinalen elastischen Konstante im Martensit zu Raumtemperatur ergibt einen Wert von $C_L \approx 173$ GPa. Das weitere Aufweichen um noch einmal 9 GPa ist auf den Einfluss der elastischen Konstanten dritter Ordnung zurückzuführen.

8.2 Thermomechanisch behandelte Proben

Bei einer thermomechanischen Behandlung durch (Kalt-)Walzen, einer Wärmebehandlung, bei der sich Ausscheidungen bilden können, oder auch bei thermischem Zyklieren entsteht ein Zustand im Material, der durch innere Spannungen charakterisiert ist. Die inneren Spannungen ihrerseits haben einen großen Einfluss auf das martensitische Umwandlungsverhalten. Daher wird eine thermomechanischen Behandlung technologisch oft eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften von Formgedächtnis-Legierungen gezielt zu verändern. In diesem Abschnitt sollen die elastischen Veränderungen bei einer thermomechanischen Behandlung untersucht und die Größe der inneren Spannungen abgeschätzt werden.

Kaltgewalzte Proben

Für die Untersuchung stand ein kaltgewalztes Blech einer Legierung vom Typ Leg S zur Verfügung. Das Material war bei Raumtemperatur mit einem Umformgrad von 50 % verformt worden. Eine DSC-Messung (Abb. 8.6 oben) zeigt, dass bei der Hin- wie auch bei der Rückumwandlung eine zweistufige Transformation vorliegt. Röntgenstruktur-Untersuchungen bei dieser Probe ergaben, dass in dem Zwischenbereich ausschließlich die R-Phase vorliegt. Abb. 8.6 unten zeigt außerdem eine DSC-Messung der selben Probe nach dem Lösungsglühen für 15 min. bei 800°C. Stark deformiertes Material rekristallisiert oberhalb von ca. 550°C, so die Probe anschließend wieder in dem bekannten Zustand vorliegt, in dem dann nur noch eine

einfache Umwandlung von Austenit in Martensit und zurück vorkommt. Die Übergangstemperaturen stimmen dann gut mit den bisher bestimmten für den Typ Leg S überein.

Abb. 8.6 zeigt eine Vergrößerung der martensitischen Hysterese durch das Kaltwalzen, was bedeutet, dass der irreversible Anteil der freien Energie vergrößert wurde. Durch das Walzen wurden in sehr großem Maße Versetzungen in das Material eingebracht, die bei der Bewegung der Domänengrenzen im Prozess der martensitischen Umwandlung die innere Reibung erhöhen und damit einen größeren Beitrag zur irreversiblen Energie liefern. Da so durch die Kaltverformung die Gleichgewichts-Umwandlungstemperaturen $T_0(A \rightarrow R)$ und $T_0(R \rightarrow M)$ so weit auseinandergeschoben werden, ist auch bei der Rückumwandlung ein zweistufiger Prozess zu beobachten (siehe Abb. 2.21).

An der Probe wurden im kaltverformten Zustand Messungen der longitudinalen und transversalen elastischen Konstanten C_L und G durchgeführt. Die Ergebnisse sowie der daraus berechnete Elastizitäts- und Kompressionsmodul E und B sind in Abb. 8.7 dargestellt.

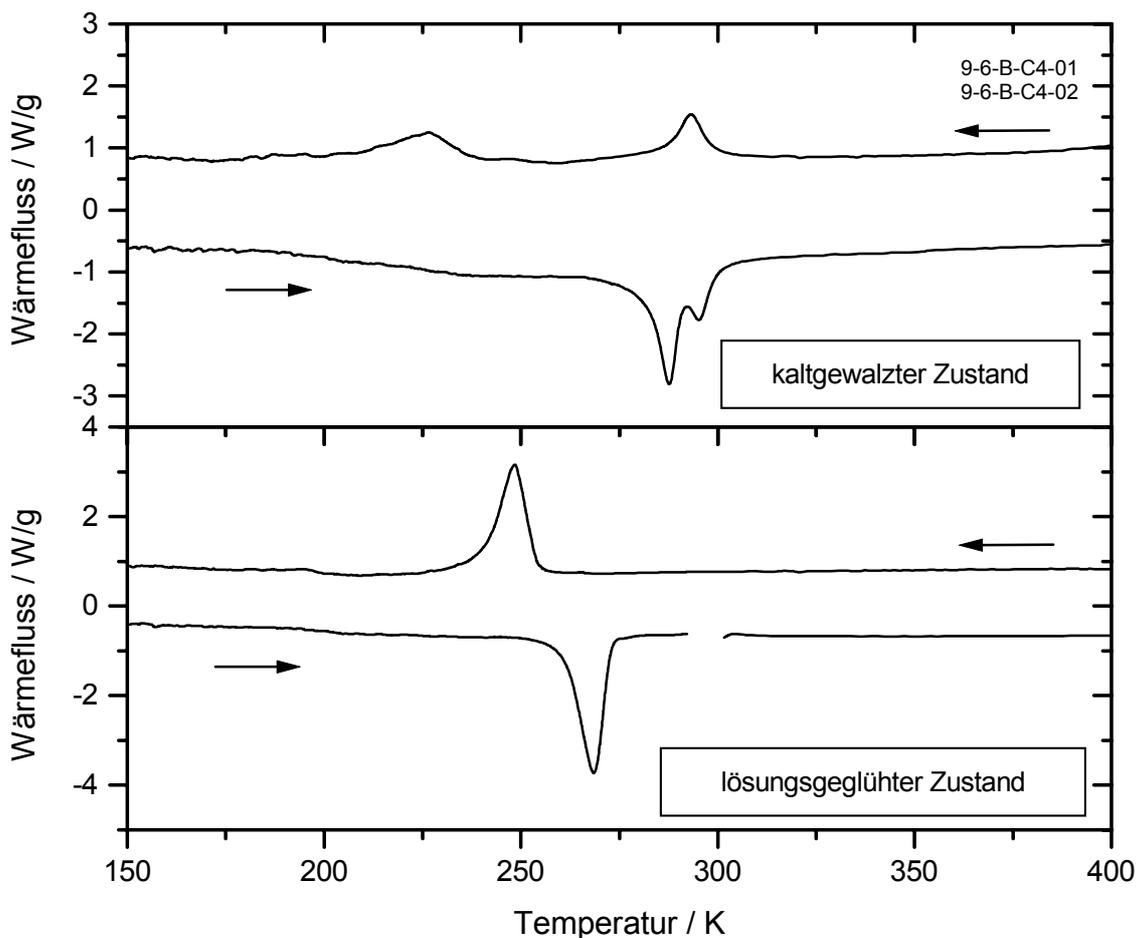


Abb. 8.6 DSC-Messungen an einem kaltgewalztem Blech im Ausgangszustand (oben) und im lösungsgeglühten Zustand (unten).

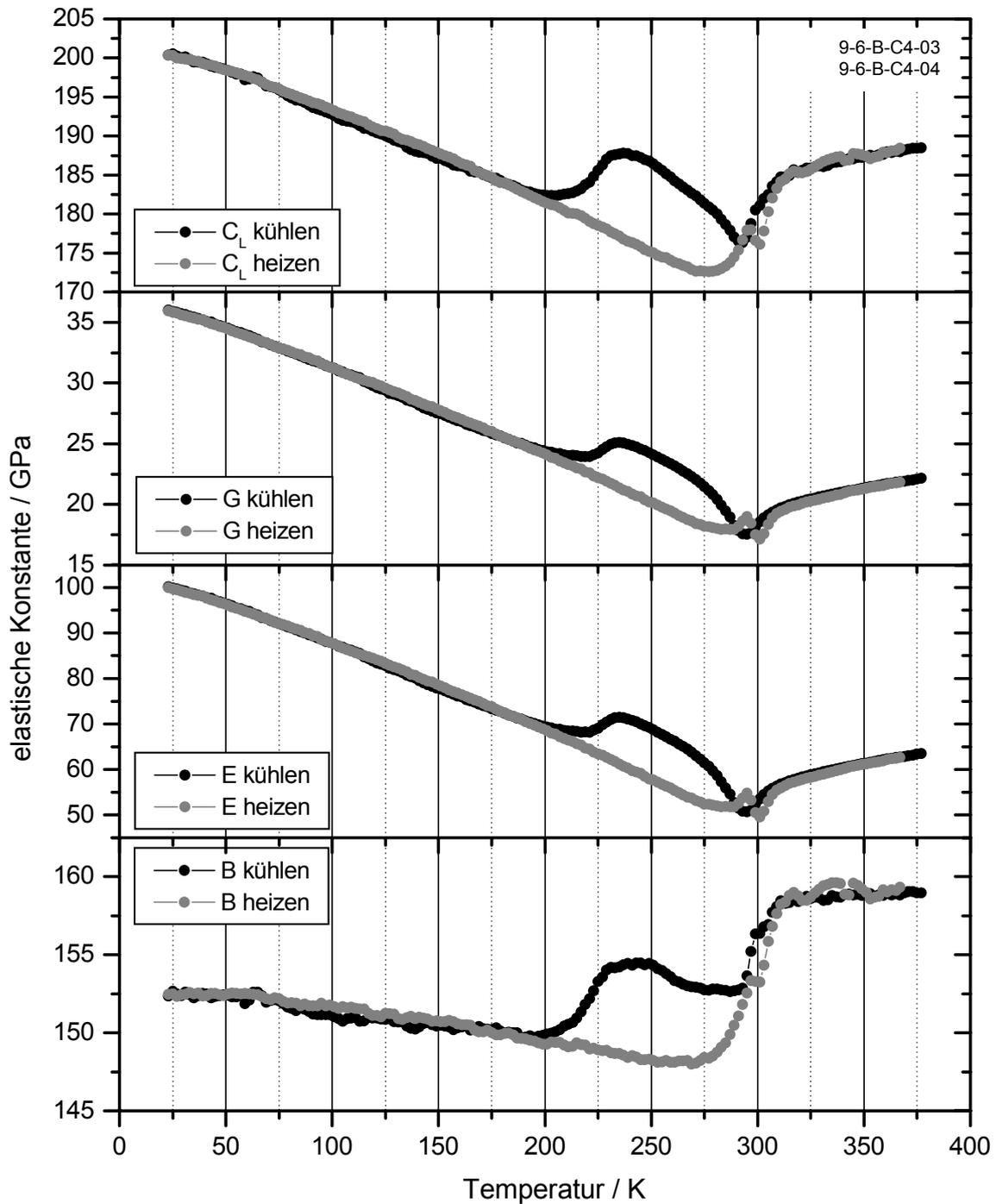


Abb. 8.7 Gemessene longitudinale elastische Konstante C_L und Schermodul G , sowie berechneter Elastizitätsmodul E und Kompressionsmodul B für eine kaltgewalzte Probe.

Der Schermodul G wie auch C_L zeigen mit Beginn der martensitischen Umwandlung ein ausgeprägtes Weichwerden, das dann in einen kontinuierlichen Anstieg im Bereich der R-Phase übergeht. Beim Übergang in den Martensit sinken dann beide gemessenen elastischen Konstanten sprunghaft ab.

Während sich der Elastizitätsmodul E wieder qualitativ so verhält wie der Schermodul (bis auf einen Faktor von etwa 3), zeigt der Kompressionsmodul B ein stufenförmiges Verhalten. Die leichte Schulter, die im Zustand der lösungsgeglühten Proben nach 20 thermischen Zyklen im Bereich der R-Phase zu beobachten war, zeigt sich hier als ausgeprägtes Plateau. Auch bei der Rückumwandlung ist ein kleines Plateau festzustellen.

Interessant ist der Vergleich des Schermoduls G in den beiden Zuständen aus Abb. 8.6, d.h. dem kaltgewalzten und dem lösungsgeglühten Zustand. Um als Referenz einen ähnlichen Zustand zu haben wie der Kaltgewalzte, wurden die Daten einer Probe gewählt, die 20 mal thermisch zyklert wurde und so auch eine R-Phase zeigt. Abb. 8.8 zeigt neben der Vergrößerung der Hysterese vor allem ein deutliches Aufweichen des Schermoduls. Dieser Effekt ist im Martensit bedeutend größer und beträgt hier temperaturabhängig zwischen 3,4 GPa und 7,5 GPa, während das Absinken von G im Austenit deutlich oberhalb des Phasenübergangs temperaturunabhängig ca. 0,7 GPa beträgt.

Als Ursache für diesen Effekt kommt der Einfluss der elastischen Konstanten dritter Ordnung in Frage. Betrachtet man die Druckableitungen aus Abb.8.1 bzw. Tabelle 8.1, so sieht man, dass sie für den Schermodul alle negativ sind. Steht das Material also unter einer mechanischen Spannung, dann reduziert sich der gemessene Schermodul und man kann aus der Absenkung auf die inneren Spannungen schließen. Zwar ist nicht bekannt welche Art von Spannungen im Material vorliegen, da aber die Druckableitungen in Tabelle 8.1 für alle Spannungstypen etwa den gleichen Wert haben, ist eine Abschätzung des Betrags der inneren Spannungen dennoch möglich.

Geht man für eine Abschätzung von einem Wert von $\left(\frac{\Delta C}{\Delta p}\right)_A = -2$ für alle Druckableitungen aus, so ergibt sich damit für die mittleren inneren Spannungen σ_i im Austenit ein Wert von $\sigma_i = 350$ MPa. Dieser Wert ist recht groß und liegt in der Größenordnung des Spannungsplateaus σ_p beim spannungsinduzierten Erzeugen von Martensit ($\sigma_p = 300 - 400$ MPa). Man beachte aber, dass durch das Kaltwalzen die Übergangstemperaturen so weit nach oben verschoben werden, dass bei Raumtemperatur die Umwandlung, zumindest in Teilen der Probe, schon einsetzt. Die inneren Spannungen σ_i müssen also bei Raumtemperatur lokal schon in der Größe der Plateauspannung σ_p sein.

Im Martensit ist das Aufweichen des Schermoduls größer als im Austenit. Dieser Umstand ist zu dadurch erklären, dass die eingebrachten Versetzungen bei der martensitischen Umwandlung ein Hindernis darstellen. Je nach Lage der Versetzungslinien müssen diese gedehnt oder verzerrt werden, was zusätzliche Energien und zusätzliche Verspannungen bedeutet.

Entnimmt man wieder Tabelle 8.1 die Daten für die Druckableitungen des Schermoduls im Martensit, dann beträgt hier der Wert $\left(\frac{\Delta C}{\Delta p}\right)_M = -3$. Daraus ergibt sich für die mittleren inneren Spannungen σ_i im Martensit ein Wert von $\sigma_i = 1100$ MPa. Dieser Wert ist wie erwartet größer als im Austenit. Bei der Abschätzung der Eigenspannungen im Martensit bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur ist die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten dritter Ordnung zu beachten. Theoretische Berechnungen zeigen [100], dass sie

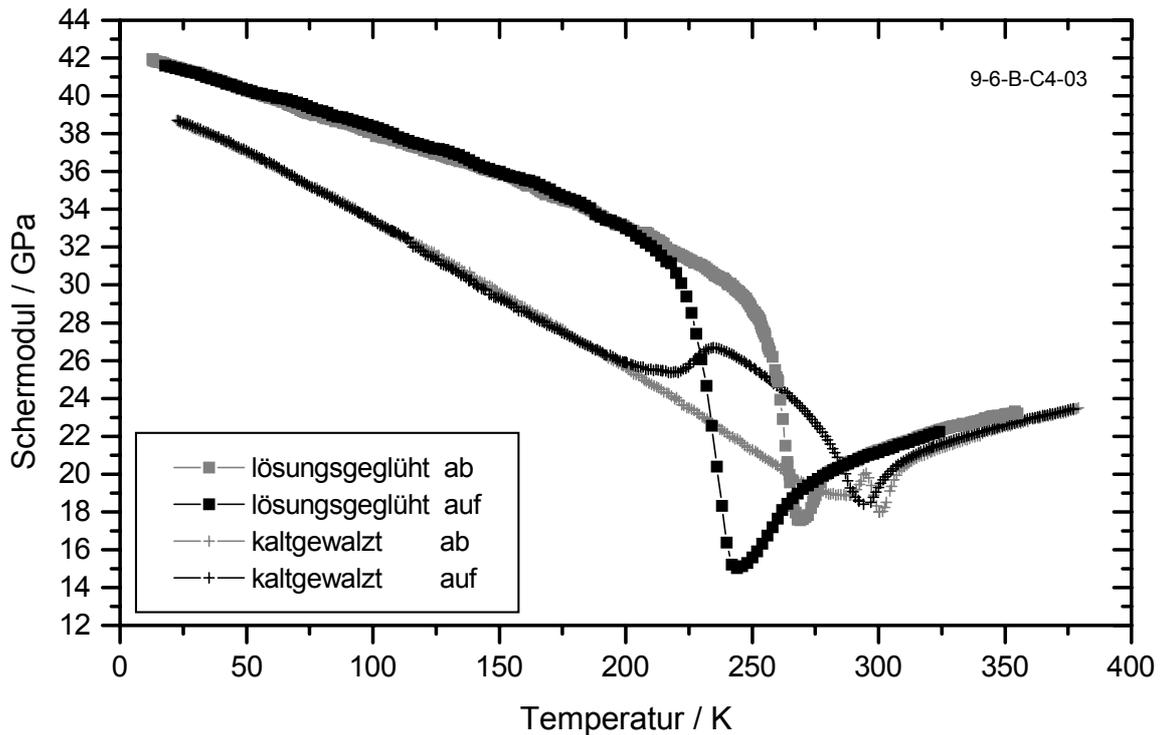


Abb. 8.8 Vergleich des Schermoduls G einer Probe im kaltgewalzten und im lösungsgeglühten Zustand mit 20 thermische Zyklen.

ebenso wie die elastischen Konstanten zweiter Ordnung linear mit der Temperatur wachsen. In der Regel zeigt der Vergleich des Schermoduls einer thermomechanisch behandelten Probe mit einer lösungsgeglühten Probe im Martensit die gleiche Steigung (siehe folgender Abschnitt). Daraus folgt, dass die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten dritter Ordnung einen ähnlichen Betrag hat wie die der elastischen Konstanten zweiter Ordnung, so dass die Druckableitungen $\left(\frac{\Delta C}{\Delta p}\right)_M$ in guter Näherung als unabhängig von der Temperatur angesehen werden können.

Der Vergleich des Schermoduls der kaltgewalzten Probe mit der lösungsgeglühten Probe (Abb. 8.8) zeigt im Martensit deutlich unterschiedliche Steigungen. Röntgen-Strukturuntersuchungen an der kaltgewalzten Probe zeigten eine sehr langsame Änderung des Martensitgehalts mit der Temperatur, so dass der beim Kühlen noch über einen weiten Temperaturbereich vorhandene Austenit-Anteil den Schermodul absenkt. Tatsächlich ist hier in Abb. 8.8 bei sehr tiefen Temperaturen eine Änderung der Steigung festzustellen.

Der Betrag des Absenkens des Schermoduls zur Abschätzung der inneren Spannungen wurde daher bei sehr tiefen Temperaturen abgelesen. Der erhaltene Wert von 1 GPa ist groß, liegt aber noch deutlich unterhalb der Streckgrenze von 1,2-2 GPa. Da sich bei dem vorliegenden Material lokale Zug- und Druckspannungen im Mittel kompensieren, liegt sicher

ein anderer Spannungszustand vor, wie bei den axialen Druckexperimenten. Zug- und Druckspannungen liefern aber den selben Beitrag zu den Schallgeschwindigkeiten, so dass deren Messung Informationen über die inneren Spannungszustände liefern kann.

Wärmebehandelte Proben

Ni-reiche Proben ($\geq 50,5$ at% Ni) sind bei höheren Temperaturen ausscheidungsfähig, was bedeutet, dass eine Entmischung der homogenen B2-Matrix stattfindet und kleine Teilchen mit erhöhtem Ni-Gehalt entstehen. Diese Teilchen haben die Zusammensetzung Ni_4Ti_3 und sind in der Anfangsphase ihrer Entstehung bis zu einer Größe von ca. 10 nm kohärent zur Matrix (vergl. Kapitel 2.2). Sie entstehen bei Temperaturen ab ca. 250°C , lösen sich aber bei Temperaturen oberhalb von ca. 600°C wieder auf. Wegen ihrer Kohärenz, aber anderen Gitterparametern, verzerren sie ihre Umgebung und haben durch diese Verspannungen einen großen Einfluss auf die Umwandlungscharakteristika und die mechanischen Eigenschaften.

In dieser Arbeit wurden zur Untersuchung dieser Effekte Proben vom Typ 50,7% bei 400°C für unterschiedlich lange Zeiten wärmebehandelt. Diese Legierung wurde ausgewählt, weil sie die niedrigsten Umwandlungstemperaturen hat und daher wegen des großen Ni-Gehaltes die deutlichsten Effekte zeigen sollte. An dieser Legierung wurden Messungen der longitudinalen und transversalen elastischen Konstanten C_L und G im lösungsgeglühten Zustand und in den Zuständen nach Auslagerungszeiten von 7 min, 25 min und 100 min bei 400°C durchgeführt.

Die Gesamtheit der gemessenen und berechneten Daten soll wegen des großen Umfangs hier nicht vorgestellt werden. Am interessantesten ist wieder der Vergleich der Schermoduln G in Abb. 8.9. Gut zu erkennen ist wie sich die Charakteristik des Phasenübergangs von einem 2-stufigen im lösungsgeglühten Zustand zu einem 3-stufigen nach 25 min Auslagerungszeit entwickelt hat.

Der größte Effekt bei diesen Messungen ist aber in dem Betrag des Schermoduls G im Martensit zu beobachten. Während im Austenit innerhalb von 25 min bei 400°C ein Aufweichen von ca. 0,4 GPa zu beobachten ist, beträgt dieser Effekt im Martensit 5,5 GPa nach 7 min bzw. 10,5 GPa nach 25 min. Nach 100 min bei 400°C findet eine Rückentwicklung dieses Verhaltens statt und man erhält bei sehr tiefen Temperaturen wieder den selben Wert für den Schermodul wie im lösungsgeglühten Zustand.

Die Ursache der beobachteten Effekte liegt im Verhalten der gebildeten Ausscheidungen. Ähnlich wie im Fall der Versetzungen bei der kaltgewalzten Probe, unterstützen hier die Ausscheidungen durch die Kohärenz zu Matrix die Entstehung der R-Phase (vergl. Kapitel 2.4 bzw. Abb. 2.21). Da die Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen bei der martensitischen Transformation nicht mit umwandeln, stellen sie ein Hindernis dar und vergrößern, wieder wegen der Kohärenz, die Verspannungen in ihrer Umgebung um ein vielfaches.

Als Erklärung für das große Absinken der gemessenen elastischen Konstanten zweiter Ordnung kommt auch hier wieder der Einfluss der elastischen Konstanten dritter Ordnung in Kombination mit den großen inneren Verspannungen in Frage. Schätzt man analog zu den

Überlegungen aus dem letzten Abschnitt auch hier die inneren Spannungen σ_i ab, so erhält man im Austenit einen Wert von $\sigma_{iA} = 200$ MPa bzw. im Martensit $\sigma_{iM} = 1,5$ GPa nach 7 min bzw. $\sigma_{iM} = 3,5$ GPa nach 25 min.

Berechnungen der Verspannungen in der Umgebung von kohärenten Ausscheidungen in NiTi ergaben für die unterschiedlichen Martensit-Varianten Werte bis max. 300 MPa [101].

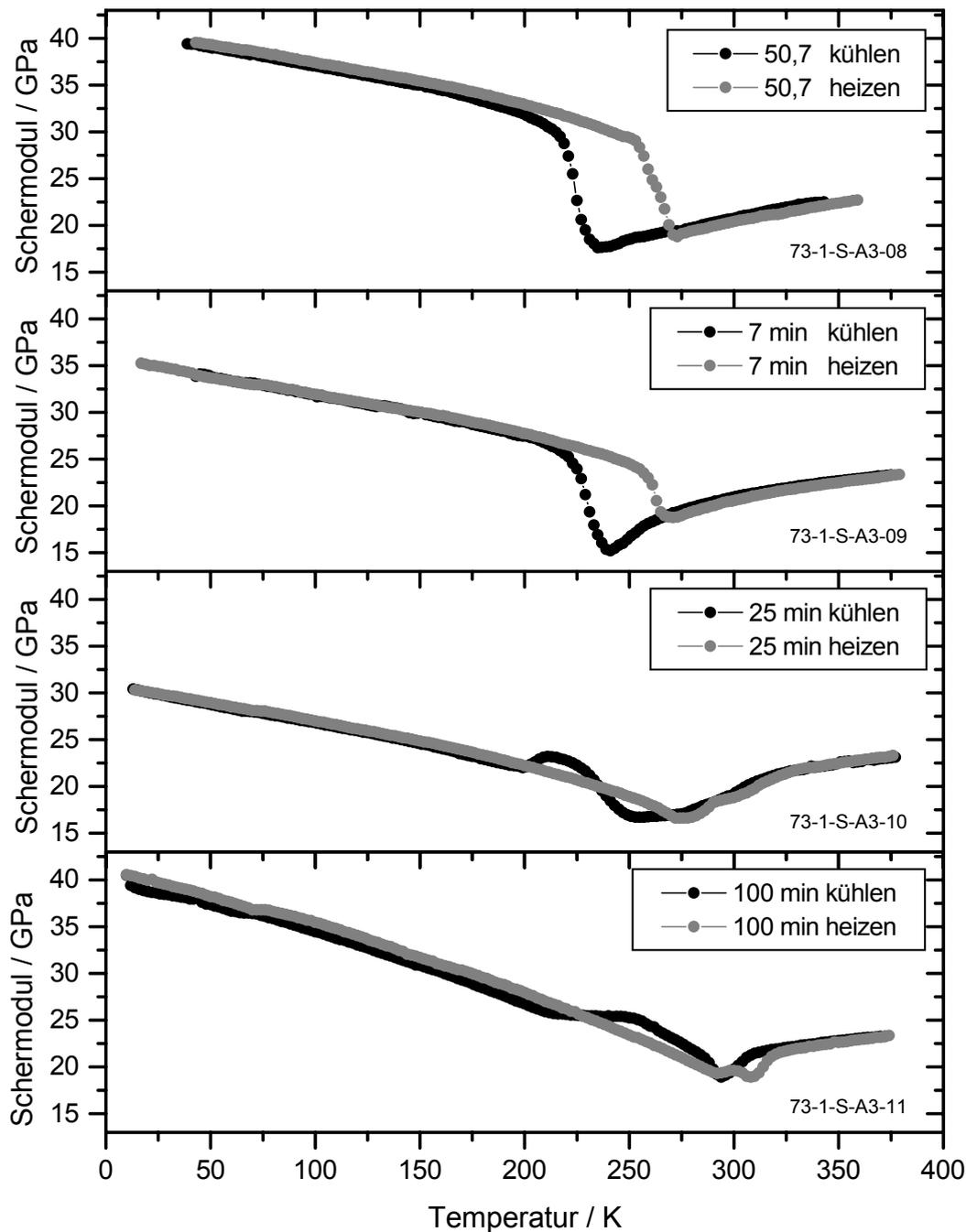


Abb. 8.9 Schерmodul G von Proben des Typs 50,7 im lösungsgeglühten Zustand und in den Zuständen nach Auslagerungszeiten von 7 min, 25 min und 100 min bei 400°C.

Die hier abgeschätzte Größenordnung dieser Beträge im Martensit ist unrealistisch groß. Daher müssen noch weitere Modelle in Betracht gezogen werden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist, dass sich die Morphologie des Martensits in den Bereichen der großen Spannungsfelder ändert. Die Erzeugung von Martensit durch das Ultraschallfeld ist erst bei sehr großen Schall-Leistungen zu erwarten [89]. Da im Zugversuch das Spannungsplateau der Martensit-Reorientierung etwa das selbe Niveau hat wie das der spannungsinduzierten Martensitbildung, ist anzunehmen, dass die Beweglichkeit der Zwillingsgrenzen im Martensit ähnlich ist wie die der Austenit-Martensit Grenzfläche, so dass im lösungsgeglühten Zustand auch eine Bewegung der Zwillingsgrenzen im Ultraschallfeld ausgeschlossen ist. Es ist aber denkbar, dass bei einem sehr fein verteilten Martensit, bei dem die notwendigen Energien entsprechen klein sind, eine schallinduzierte Bewegung von Zwillingsgrenzen erfolgen kann.

Zum einen rufen die Verzerrungen in unmittelbarer Nähe der Ausscheidungen eine sehr inhomogene Verspannung hervor, zum anderen ist ein Konzentrationsgradient durch die Diffusion von Ni bei der Bildung der Ausscheidungen vorhanden, so dass die Wachstumsbedingungen für den Martensit sehr inhomogen sind. Bei sinkender Temperatur sind die Wachstums-Bedingungen jeweils nur in einem räumlich sehr begrenzten Gebiet erfüllt, was so zu einem Martensit-Gefüge mit sehr kleinen Kristalliten führt. TEM-Untersuchungen der R-Phase bei Raumtemperatur zeigten in der unmittelbaren Nähe von kohärenten Ausscheidungen eine drastische Verkleinerung der R-Phasen-Zwillinge auf ca. 10 nm [102,103]. Diese Messungen wurden jedoch nicht auf den martensitischen Bereich ausgedehnt.

Ob eine strukturelle Ursache Grund für das Absinken der elastischen Konstanten bei den kurz wärmebehandelten Proben ist, kann hier nicht entschieden werden. Im Rahmen des SFB 459 werden aber zur Zeit Röntgen- und TEM-Untersuchungen auch der martensitischen Phase durchgeführt, um diese Frage zu klären.

Die Erholung des Wertes des Schermoduls im Tieftemperaturbereich nach 100 min Auslagerungszeit bei 400°C hat seinen Grund darin, dass die Ausscheidungen beginnen teilweise inkohärent zu werden [8]. An der Grenzfläche zur umgebenden Matrix werden Versetzungen eingebaut um die Verzerrungen zu verkleinern. Zwar bleibt der Konzentrationsgradient in der Matrix, aber die Verspannungen reduzieren sich deutlich.

Während die Änderung der elastischen Konstanten mit der Temperatur für kurze Auslagerungszeiten stets die gleiche ist, ist die Steigung bei 100 min deutlich größer. Der Grund für das unterschiedliche Temperaturverhalten liegt vermutlich darin, dass die Ausscheidungen hier so weit gewachsen sind, dass sie sich über die induzierten Verspannungen gegenseitig beeinflussen und nicht mehr einzeln betrachtet werden können [8]. Das Verhalten ist hier ähnlich wie bei der kaltgewalzten Probe, wo auch wegen Verkleinerung der Steigung durch fortschreitende Martensitbildung über einen weiten Temperaturbereich nicht der selbe Wert wie im lösungsgeglühten Zustand erreicht wird. Dagegen ändert das Einbringen von wenigen Versetzungen durch Zyklieren (Abb. 6.12) wie auch die Wärmebehandlung bei kurzen Zeiten die Steigung im Martensit nicht.

Zyklierte Proben

Beim thermischen Zyklieren durch den martensitischen Phasenübergang werden Versetzungen in das Material eingebracht ähnlich wie das beim Kaltwalzen in viel größerem Umfang der Fall ist. Ebenso findet man auch hier die Effekte der Verschiebung der Übergangstemperaturen nach unten, der Ausbildung einer R-Phase in einem bestimmten Temperaturintervall und das Aufweichen des Schermoduls G im Martensit.

Schätzt man auch hier die Größe der Eigenspannungen σ_i aus dem Betrag der Absenkung von G und der Druckableitung der elastischen Konstanten ab, so ergibt sich mit dem aus Abb. 6.12 abgelesenen Wert von $\Delta G = 0,09$ GPa für die Eigenspannungen $\sigma_i = 50$ MPa im Austenit und $\sigma_i = 230$ MPa aus $\Delta G = 0,7$ GPa im Martensit.

8.3 Bestimmung der elastischen Konstanten aus dem Zugversuch

Aus den Zugversuchen der Abb. 8.2 und 8.4 lassen sich aus dem linearen Anstieg bei niedrigen Spannungen die Elastizitätsmoduln E_Z bestimmen. Für den lösungsgeglühten Zustand ergibt sich $E_{ZL} = 58$ GPa wogegen man im wärmebehandelten Zustand, $E_{ZW} = 47$ GPa erhält.

Dass die absoluten Beträge hier wieder deutlich kleiner sind als die im Ultraschallexperiment bestimmten ($E_{UL} \approx E_{UW} = 63$ GPa) hat seine Ursache weniger in dem Unterschied der adiabatischen (Ultraschall) und isothermen (Zugversuch) elastischen Konstanten, der sich aus Gleichung 3.30 zu ca. 0,5 GPa abschätzen lässt. Dieser Effekt beruht vielmehr, wie auch in Kapitel 6.1 erläutert, in der lokalen spannungsinduzierten Umwandlung schon bei kleinen Spannungen unter dem Einfluss von Defekten. Konsistent damit zeigt sich im wärmebehandelten Fall durch die größere Defektdichte der kleinere Elastizitätsmodul E_{ZW} , wogegen die Ergebnisse der elastischen Konstanten bei Raumtemperatur im spannungsfreien Experiment durch die Ausscheidungen kaum beeinflusst werden (siehe Abb. 8.2 und Abb. 8.4 bei $p = 0$ für die longitudinale Mode und Abb. 6.10 und Abb. 8.9 für die transversale Mode).

Die Ausscheidungsbildung, die im plastischen Verhalten zu einer Erhärtung und damit zur Verbesserung der superelastischen Eigenschaften zur Folge hat, führt im elastischen Bereich durch die großen Eigenspannung zu einem Aufweichen.

8.4 Messungen mit Oberflächenwellen

Bei allen bisherigen Ultraschall-Untersuchungen wurden Bulk-Wellen benutzt, die Informationen gemittelt über die gesamte Dicke der Probe von min. 5 mm liefern. Zur Untersuchung tiefenabhängiger Effekte wurden daher Oberflächenwellen eingesetzt (siehe Kapitel 3.3). Wegen der großen Abmessungen und des empfindlichen mechanischen Aufbaus konnte das Experiment nicht im Kryostaten durchgeführt werden. Die Probe konnte nur mit einem Peltier-Element gekühlt bzw. geheizt werden, wodurch der zugängliche Temperaturbereich beträchtlich eingeschränkt war. Als Material für solche temperaturabhängigen Untersuchun-

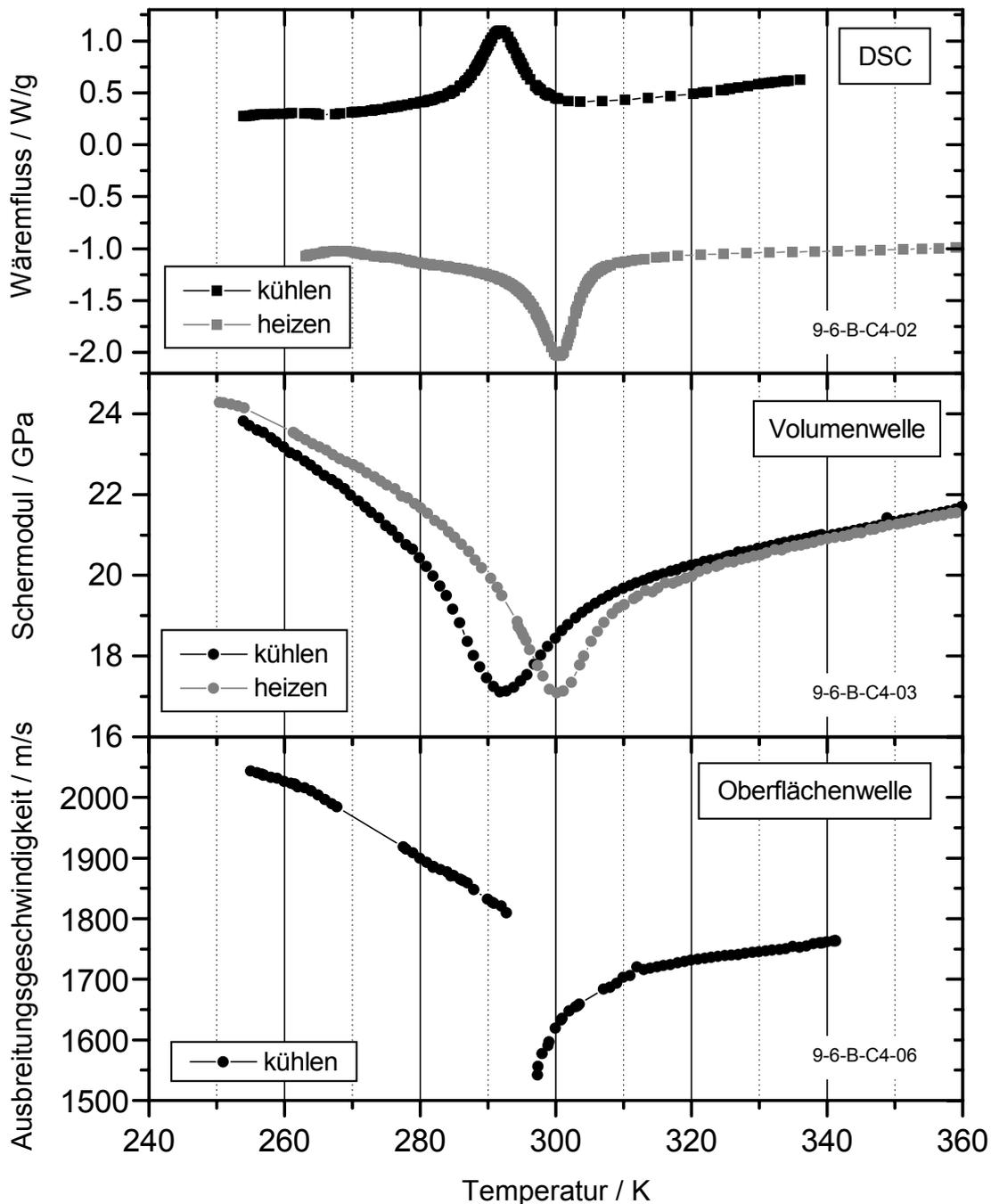


Abb. 8.10 Vergleich einer DSC-Messung mit Ultraschall-Messungen mit Volumen- und Oberflächenwellen am R-Phasenübergang des Blechs aus Kapitel 8.2.

gen war das kaltgewalzte Blech aus Abschnitt 8.2 am besten geeignet. Zum einen liegt der R-Phasenübergang sehr dicht an der Raumtemperatur und ist so sehr gut zugänglich, zum anderen ist die damit verbundene Hysterese sehr klein, so dass Hin- und Rücktransformation in dem eingeschränkten Temperaturbereich problemlos durchlaufen werden konnte.

Das gesamte Experiment wurde unter Luftabschluss durchgeführt, um die Kondensation von Wasser bei Temperaturen unter 0°C zu vermeiden.

Temperaturabhängigkeiten

Abb. 8.10 zeigt den Vergleich der Ergebnisse einer DSC-Messung, mit den Messungen der Schallgeschwindigkeiten einer Volumen- und mit einer Oberflächenwelle. Obwohl beträchtliche Schwierigkeiten bestanden, so dass die Oberflächenmode nicht über den ganzen Temperaturbereich vollständig gemessen werden konnte, kann man erkennen, dass die Martensit-Starttemperatur M_{So} , die mit der Oberflächenwelle bestimmt werden kann um einige Grad höher liegt als die, die sich aus den beiden Volumen-Messungen ergibt.

Die Eindringtiefe der benutzten Oberflächenwelle, die etwa der Wellenlänge λ entspricht, ergibt sich aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Messfrequenz zu ca. $2 \mu\text{m}$. Offensichtlich sind die Verspannungen in dem Material, die durch den Herstellungsprozess eingebracht werden an der Oberfläche anders als im Innern der Probe. Schätzt man diesen Unterschied mit dem bekannten Zusammenhang zwischen Spannung und Umwandlungstemperatur [7] ab, so erhält man bei dem eingepprägten Spannungsprofil einen Betrag von ca. 15 MPa für die Differenz der Eigenspannungen an der Probenoberfläche und im Inneren.

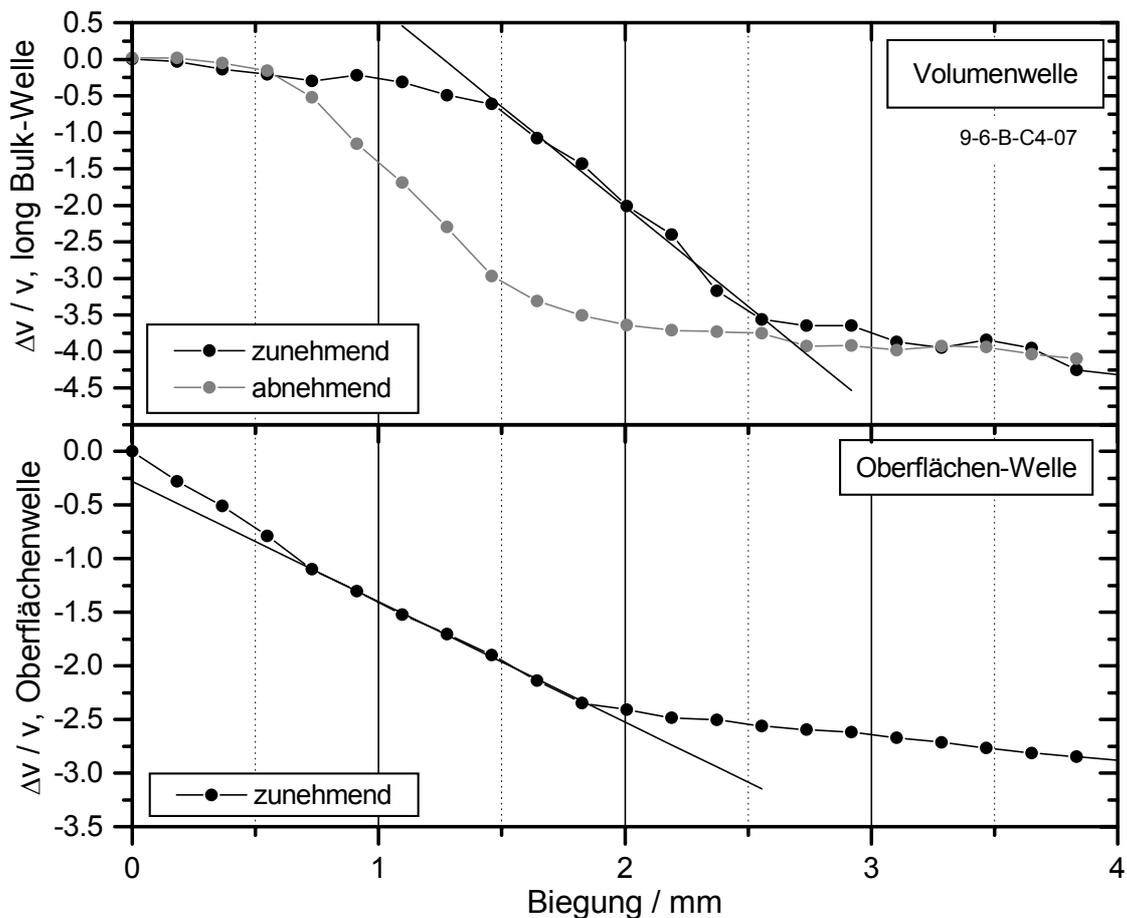


Abb. 8.11 Vergleich einer Volumen- und einer Oberflächenwellen 3-Punkt Biegeversuch an dem Blech aus Kapitel 8.2.

Biegung

Die selbe Probe wurde schließlich im 3-Punkt Biegeversuch gebogen (siehe Abb. 4.9). An der Außenseite der Biegung wurde eine Oberflächenwelle und gleichzeitig wurde quer eine Volumenwelle eingekoppelt. Das Ergebnis der Messung der Schallgeschwindigkeiten gegen die Durchbiegung zeigt Abb. 8.11.

Man erkennt den spannungsinduzierten Phasenübergang in beiden Fällen an der starken Änderung der Steigung. Dieser Bereich ist in den Diagrammen durch eine angefittete Gerade markiert. Man erkennt wieder, dass der Phasenübergang mit der Oberflächenwelle früher erkannt wird, weil bei zunehmender Verbiegung am Rand der Probe natürlich die größten Spannungen entstehen. Wegen der ausgeprägten Zug-Druck-Asymmetrie der Phasenumwandlung bei NiTi liegt die neutrale Faser nicht in der Mitte des Probenprofils, sondern ist nach innen auf die Druckseite verschoben. Der größere Volumenanteil der Probe erfährt also Zugspannungen, die aber auch zum Aufweichen der elastischen Konstanten und damit zu einer Abnahme der Schallgeschwindigkeiten beider Moden führen.

Zusammenfassung von Kapitel 8

Mit Messung der Schallgeschwindigkeit unter Druck wurden zunächst bei kleinen Drücken Werte für die elastischen Konstanten dritter Ordnung bestimmt. Bei hohen Drücken, bei denen eine martensitische Phasenumwandlung induziert wird, konnte ein großer Einfluss durch Versetzungsbildung sowohl im Zugversuch wie auch bei Ultraschallexperimenten festgestellt werden.

Bei den thermisch zyklerten Proben wie auch bei kaltgewalzten Proben, die eine sehr große Versetzungsliniendichte aufweisen, wurde ein starkes Weichwerden des Schermoduls insbesondere im martensitischen Zustand beobachtet. Dieser Effekt ist auf Verspannungen des Materials in Verbindung mit den elastischen Konstanten dritter Ordnung zu verstehen. Aus den Druckableitungen der gemessenen elastischen Konstanten zweiter Ordnung konnte so auf die Größe der Verspannungen σ_i geschlossen werden. Es ergaben sich Werte von 50 MPa im Austenit und 230 MPa im Martensit für die zyklerte Probe bzw. 350 MPa und 1100 MPa für die kaltgewalzte Probe.

Bei den wärmebehandelten Proben konnte ebenfalls ein Weichwerden des Schermoduls festgestellt werden. In dem Bereich, wo die entstandenen Ausscheidungen kohärent zur umgebenden Matrix sind, ist dieses Aufweichen gerade im Martensit jedoch dramatisch. Zwar sind hier besonders große Verspannungen zu erwarten, aber die unrealistischen Beträge der abgeschätzten Eigenspannungen legen die Vermutung nahe, dass hier zusätzliche strukturelle Effekte vorliegen, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch noch nicht weiter untersucht werden konnten.

Bei längeren Auslagerungszeiten, bei denen die entstandenen Ausscheidungen inkohärent werden, findet man entsprechend eine Erholung der Werte des Schermoduls durch Reduktion

der Verspannungen. Die Änderung des Temperaturverhaltens des Schermoduls, das ähnlich dem der kaltgewalzten Probe aber anders als das aller anderen NiTi-Proben ist, weist außerdem darauf hin, dass die eingebrachten Defekte hier miteinander wechselwirken und daher nicht mehr einzeln betrachtet werden können.

Schließlich konnte durch Messungen mit Oberflächenwellen demonstriert werden, dass die durch Kaltwalzen eingebrachten Defekte zu einem Spannungsprofil in dem Material führen. Dieses Spannungsprofil korreliert mit dem mit photothermischen Methoden bestimmten Profil [104].

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Defekten auf die elastischen Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnis-Legierungen untersucht. Als Messmethode wurde das Ultraschall-Puls-Echo Verfahren eingesetzt. Zusätzlich wurden zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter DSC-Messungen durchgeführt.

An einkristallinen Proben wurden die Anomalien der elastischen Konstanten in der Umgebung des Phasenübergangs in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen. Es wurde ein einheitliches Weichwerden der elastischen Konstanten C' und C_{44} bei allen Proben in der Austenitphase beobachtet. Im martensitischen Zustand sind die elastischen Eigenschaften neben der Zwillingsbildung vor allem durch vorhandene Oxide/Karbide bestimmt, die hierbei als Hindernisse wirken.

Der Vergleich der beiden einkristallinen schereelastischen Konstanten C' und C_{44} mit den daraus berechneten und gemessenen Daten für den polykristallinen Schermodul G lassen in Verbindung mit Untersuchungen der herstellungsbedingten Anisotropie der polykristallinen Proben den Schluss zu, dass C' in G stärker gewichtet ist als C_{44} .

Untersuchungen der ersten Zyklen durch den martensitischen Phasenübergang an polykristallinen Proben zeigten die Entstehung von Versetzungen durch die Absenkung der Martensit-Starttemperatur, die Ausbildung einer R-Phase zwischen Austenit und Martensit sowie das Absinken des Schermoduls im Martensit und die Veränderung des Transformationsintervalls und der Hysterese. Der direkte Nachweis der Bildung von Versetzungen beim Durchlaufen der nicht vollständig thermoelastischen martensitischen Umwandlung konnte mit der frequenzabhängigen Messung von Schallgeschwindigkeit und Dämpfung vorgenommen werden. Es ergab sich daraus eine Zunahme der Versetzungsliniendichte um den Faktor 2, während die mittlere Versetzungslinienlänge etwa gleich blieb. Thermodynamische Untersuchungen ergaben einen Anstieg des irreversiblen Anteils der Entropie bei Durchlaufen der Zyklen, was die Verletzung des thermoelastischen Charakters des Phasenübergangs durch Versetzungsbildung zeigt.

Bei zeitabhängigen Messungen wurde ein Abfall der Dämpfung über einen Zeitraum von ca. 20 Stunden festgestellt, was auf eine Reduktion der Versetzungsliniendichte zurückgeführt wurde. Damit konnte eine erstmals beobachtete zeitabhängige Verschiebung der Übergangstemperaturen zu höheren Werten mikroskopisch gedeutet werden.

Die Analyse der Uniaxialdruckmessungen bei einer festen Frequenz zeigte einen Anstieg der mittleren Versetzungslinienlängen L um einen Faktor 2-3. Er kommt zustande durch das Lösen der Versetzungen von schwächern Pinning-Punkten an Punkt-Defekten durch die äußere mechanische Spannung.

Messungen an verschiedenen Legierungen unter Druck ließen Rückschlüsse auf die elastischen Konstanten dritter Ordnung zu und zeigten den Einfluss von Versetzungen bei der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung. Mit Hilfe der gewonnenen Daten der

Druckableitungen der elastischen Konstanten zweiter Ordnung konnten schließlich bei einer zyklisierten und einer kaltgewalzten Probe die Größe der Eigenspannungen, die auf Versetzungen zurückzuführen sind, abgeschätzt werden.

Messungen des Schermoduls an wärmebehandelten Proben zeigten ein sehr starkes Absinken der elastischen Konstanten als Folge der Entstehung von kohärenten Ausscheidungen. Als Ursache liegen hier neben den inneren Spannungsfeldern der Ausscheidungen weitere strukturelle Effekte vor, die mit anderen Methoden weiter untersucht werden. Wenn die Ausscheidungen durch zunehmendes Wachstum inkohärent werden, so konnte mit der Abnahme der Verspannungen auch eine Erholung der elastischen Konstanten festgestellt werden.

Schließlich wurden ternäre Legierungen, insbesondere NiTiFe- und NiTiHf-Proben vermessen. Die kalorimetrischen Messungen zeigen eine Absenkung der Übergangstemperaturen durch die Zugabe von Eisen als drittes Element, bzw. eine Erhöhung bei Zugabe von Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Ultraschall-Untersuchungen an selbst Hergestellten ternären NiTi-Basislegierungen durchgeführt. Es zeigte sich eine Korrelation des Verhaltens der Übergangstemperaturen mit der Veränderungen des Betrags des Schermoduls.

Literaturverzeichnis

- [1] Otsuka, K., Wayman, C., 'Shape Memory Materials', University Press, Cambridge, (1998)
- [2] Massalski, T., Okamoto, H., Subramanian, P., Kacprzac, L., 'Binary Alloy Phase Diagrams', Vol. 3, 2nd edition, ASM International, OH, (1990)
- [3] Otsuka, K., Ren, X., 'Martensitic Transformations in nonferrous Shape Memory Alloys', Mat. Sci. Eng. A, Vol. A273-275, p. 89, (1999)
- [4] Bastin, G., Rieck, G., 'Diffusion in the Titanium-Nickel System: I. Occurance of Growth of the various Intermetallic Compounds', Metall. Trans., Vol. 5, p. 1817, (1974)
- [5] Nishida, M., Wayman, C.M., Homna, T., 'Precipitation Process in Near-Equiatomic NiTi Shape Memory Alloys', Metall. Trans., Vol. 17A, p. 1505, (1986)
- [6] Otsuka, K., Sawamura, T., Shimizu, K., 'Crystal Structure and internal Defects of equiatomic NiTi Martensite', phys. stat. sol. a, Vol. 5, p. 457, (1971)
- [7] Tang, W., Sundman, B., Sandström, R., Qiu, C., 'New modelling of the B2 Phase and its associated Martensitic Transformation in the NiTi-System', Acta Mater., Vol. 47, No.12, p. 3457, (1999)
- [8] Treppmann, D., VDI Fortschrittsberichte, 'Thermomechanische Behandlung von NiTi', Reihe 5, Nr. 462, VDI-Verlag Düsseldorf, (1997)
- [9] Tadaki, T., Nakata, Y., Shimitsu, K., Otsuka, K., 'Crystal Structure, Composition and Morphology of a Precipitate in an Aged Ti-51at% Ni Shape Memory Alloy', Trans. Japan. Inst. Metals, Vol. 27, p. 731, (1986)
- [10] Saburi, T., Tatsumi, T., Nenno, S., 'Effects of Heat Treatment on the mechanical Behavior of Nti Alloys', J. de Phys., Vol. 43, p. C4-261, (1982)
- [11] Miyazaki, S., Ohmi, Y., Otsuka, K., Suzuki, Y., 'Characteristics of deformation and Transformation Pseudoelasticity in Ti-Ni Alloys', J. de Phys., Vol. 43, p. C4-255, (1982)
- [12] Miyazaki, S., Imai, T., Igo, Y., Otsuka, K., 'Effect of cyclic Deformation on the Pseudoelasticity of TiNi Alloys', Metall. Trans., Vol. 17A, p. 115, (1986)
- [13] Miyazaki, S., Otsuka, K., 'Deformation and Transition Behavior associated with the R-Phase in TiNi Alloys', Metall. Trans., Vol. 17A, p. 53, (1986)
- [14] Kainuma, R., Matsumoto, M., Homna, T., 'The Mechanism of the all-round Shape Memory Effect in a Ni-rich TiNi Alloy', Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, p. 717, (1986)
- [15] Kudoh, Y., Tokonami, S., Miyazaki, S., Otsuka, K., 'Crystal Structure of the Martensite in Ti-49.2 at% Ni Alloy analysed by the single Crystal X-Ray Diffraction Method', Acta Metall. Vol. 33, p. 2049, (1985)
- [16] Bühner, W., Gotthardt, R., Kulik, A., Mercier, A., Staub, F., J. Phys. F: Met. Phys., 'Powder Neutron Diffraction Study of NiTi Martensite', Vol. 13, p. L77, (1983)

- [17] Miyazaki, S., Kimura, K., Otsuka, K., Suzuki, Y., 'The Habit Plane and Transformation Strains associated with the Martensitic Transformation in TiNi single Crystals', *Scripta Metall.*, Vol. 18, p 883, (1984)
- [18] Hara, T., Ohba, T., Oksunishi, E., Otsuka, K., 'Structural study of R-Phase in Ti-50.23 at.%Ni and Ti-47.75 at.%Ni-1.50 at.%Fe alloys', *Mater. Trans. JIM*, Vol. 38, p. 11, (1997)
- [19] Hara, T., Ohba, T., Otsuka, 'Structural Study of the R-Phase in Ti-Ni Alloy by the Rietveld Method', *J. de Phys.*, Vol. 5, p. C8-641, (1995)
- [20] Knowles, K., Smith, D., 'The Crstallography of the Martensitic Transformation in equiatomic NiTi', *Acta Metall.*, Vol. 29, p 101, (1981)
- [21] Müller, I., 'Grundzüge der Thermodynamik', Springer, Berlin Heidelberg, (1999)
- [22] Salzbrenner, R., Cohen, M., 'On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations', *Acta Metall.*, Vol. 27, p 739, (1979)
- [23] Yinong, L., McCormick, P., 'Thermodynamic Analysis of the Martensitic Transformation in NiTi – I. Effect of Heat Treatment on transformation Behaviour', *Acta Metall.*, Vol. 42, No. 7, p 2401, (1994)
- [24] Olsen, G., Cohen, M., 'Thermoelastic Behavior in Martensitic Transformations', *Scripta Metall.*, Vol. 9, p 1247, (1975)
- [25] Olsen, G., Cohen, M., 'Reply to "On the Equilibrium Temperature in Thermoelastic Martensitic Transformations"', *Scripta Metall.*, Vol. 11, p. 345, (1977)
- [26] Ortin, J., Planes, A., 'Thermodynamic Analysis of Thermal Measurements in Thermoelastic Martensitic Transformations', *Acta Metall.*, Vol. 36, No. 8, p 1873, (1988)
- [27] Ortin, J., Planes, A., 'Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations', *Acta Metall.*, Vol. 37, No. 5, p 1433, (1989)
- [28] Smith, J., Jiang, Q., Lück, R., Predel, B., 'C_p and fractal phase Transformation in the Shape Memory Alloy Ni-52%Ti', *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. A149, p. 111, (1991)
- [29] Mercier, O., Melton, K., Gremaud, G., Hägi, J., 'Single-Crystal Elastic Constants of the equiatomic NiTi Alloy near the Martensitic Transformation', *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 3, p.1833, (1980)
- [30] Brill, T., Mittelbach, S., Assmus, W., Müllner, M., Lüthi, B., 'Elastic properties of NiTi', *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 3, p. 9621, (1991)
- [31] Ren, X., Miura, N., Zhang, J., Otsuka, K., Tanaka, K., Koiwa, M., Suzuki, T., Chumlyakov, Yu.I., Asai, M., 'Acomarative Study of Elastic Constants of Ti-Ni-based Alloys prior to Martensitic Transformation', *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. A 312, p. 196, (2001)
- [32] Zener, C., 'Contributions to the Theory of Beta-Phase Alloys', *Phys. Rev.*, Vol. 71, No. 12, p. 846, (1947)
- [33] Landau, L., Lifshitz, E., *Statistical Physics*, Pergamon Press, London (1959)
- [34] Falk, F., 'Model free Energy, Mechanics and Thermodynamics of Shape Memory Alloys', *Acta Metall.*, Vol. 28, p. 1773, (1980)

- [35] Brouke, M., Vaidyanathan, R., Dunand, D., 'Neutron diffraction Measurements of stress-induced transformation in superelastic NiTi', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, No. 17, p. 2477, (1996)
- [36] Ren, X., Taniwaki, K., Otsuka, K., Suzuki, T., Tanaka, K., Chumlyakov, Yu.I., Ueki, T., 'Elastic Constants of $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ Alloy prior to Martensitic Transformation', *Philos. Mag.*, Vol. 79, No. 1, p. 31, (1999)
- [37] Ren, X., Otsuka, K., 'The Role of Softening in Elastic Constant C_{44} in Martensitic Transformations', *Scripta Mater.*, Vol. 38, No. 11, p. 1669, (1998)
- [38] Saxena, A., Barsch, G., Hatch, D., 'Lattice dynamics representation theory versus isotropy subgroup method with application to M_5 mode instability in CsCl structure', *Phase Transitions*, Vol. A46, No.2, p. 89, (1994)
- [39] Folkens, I., Walker, M., 'Structure of incommensurate NiTi(Fe)', *Phys. Rev. B*, Vol.40, No.1, p. 255, (1989)
- [40] Moine, P., Allain, J., Renker, B., 'Observation of a soft-phonon Mode and a pre-martensitic Phase in the intermetallic Compound $Ni_{50}Ti_{47}Fe_3$ studied by inelastic Neutron scattering', *J. Phys. F: Met. Phys.*, Vol. 14, p. 2517, (1984)
- [41] Ren, X., Taniwaki, K., Otsuka, K., Morii, Y., 'Phonon Anomalies in $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ Alloy prior to B2-B19 Martensitic Transformation', to be published in *J. Phys. Soc. Jap.*
- [42] Tietze, H., Müllner, M., Renker, B., 'Dynamical Properties of premartensitic NiTi', *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 17, p. L529, (1984)
- [43] Tietze, H., Müllner, M., Selgert, P., Assmus, W., 'The intermediate Phase of the Shape - Memory Alloy NiTi', *J. Phys. F: Met. Phys.*, Vol. 15, p. 263, (1985)
- [44] Shirane, G., 'Neutron scattering Studies of structural Phase Transitions at Brookhaven', *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 46, No. 3, p. 437, (1974)
- [45] Krumhansel, J., Gooding, R., 'Structural Phase Transitions with little Phonon-softening and First-order Character', *Phys. Rev. B*, Vol. 39, No. 5, p. 3047, (1989)
- [46] Cochran, A., Anderson, D., in 'Structural Phase Transitions', Taylor and Francis (Eds.), (1981)
- [47] Krumhansel, J., 'Landau Models for structural Phase Transitions: Are soft Modes needed?', *Solid State Com.*, Vol. 84, Nos. ½, p. 251, (1992)
- [48] Gooding, R., Krumhansel, J., 'Theory of the bcc to 9R structural Phase Transformation of Li', *Phys. Rev. B*, Vol. 38, No. 3, p. 1695, (1988)
- [49] Morris, J., Gooding, R., 'Exactly Solvable Heterophase Fluctuations at a Vibrational-Entropy-driven First-Order Phase Transition', *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 65, No. 14, p. 1769, (1990)
- [50] Morris, J., Gooding, R., 'Vibrational-Entropy Effects at a diffusionless First-Order Solid-to-Solid Transition', *Phys. Rev. B*, Vol. 43, No. 7, p. 6057, (1991)
- [51] Petry, W., Heimig, A., Trampenau, J., Alba, M., Herzig, H., Schober, R., Vogl, A., 'Phonon Dispersion of the bcc phase of Group IV metals. I. bcc titanium', *Phys. Rev. B*, Vol. 43, No. X, p. 10933, (1991)

- [52] Heiming, A., Petry, W., Trampenau, J., Alba, M., Herzig, H., Schober, R., Vogl, A., 'Phonon Dispersion of the bcc phase of Group IV metals. I. bcc zirkonium, a model of precursors of martensitic transitions', *Phys. Rev. B*, Vol. 43, No. X, p. 10948, (1991)
- [53] Stassis, C., Zaretsky, J., Arch, D., McMasters, D., Harmon, B., 'Temperature dependence of the normal vibrational modes of HCP Zr', *Phys. Rev. B*, Vol. 18, No. 6, p. 2632, (1978)
- [54] Eriksson, O., Wills, J., Wallace, D., 'Electronic, quasiharmonic and anharmonic Entropies of Transition Metals', *Phys. Rev. B*, Vol. 46, No. 9, p. 5221, (1992)
- [55] Manosa, L., Planes, A., Ortin, J., Martinez, B., 'Entropy Change of Martensitic Transformations in Cu-based Shape -Memory Alloys', *Phys. Rev. B*, Vol. 48, No. 6, p. 3611, (1993)
- [56] Zhao, L., Harmon, B., 'Electron-Phonon interactions and the phonon Anomaly in beta-phase NiTi', *Phys. Rev. B*, Vol. 48, No. 4, p. 2031, (1993)
- [57] Zhao, L., Leung, T., Harmon, B., Keil, M., Müllner, M., Weber, W., 'Electronic origin of the intermediate Phase of NiTi', *Phys. Rev. B*, Vol. 40, No. 11, p. 7999, (1989)
- [58] Voigt, W., 'Lehrbuch der Kristallphysik', p. 962, Teubner, Leipzig, (1928)
- [59] Reuss, A., *Z. angew. Math. Mech.*, Vol. 9, p. 49, (1929)
- [60] Hill, R., *Proc. Phys. Soc. A*, Vol. 65, p. 349, (1952)
- [61] Hausch, G., Warlimont, H., 'Polycrystalline Elastic Constants of Iron-Nickel Invar Allos', *Z. Metallkunde*, Vol. 63, p. 547, (1972)
- [62] Hashin, Z., Shtickman, S., *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 10, p. 343, (1962)
- [63] Hershey, A., *J. Appl. Mech.*, Vol. 21, p. 236, (1954)
- [64] Körner, E., *Z. Phys.*, Vol. 151, p. 504, (1958)
- [65] Farnell, G.W., Types and properties of surface waves, *Topics in Applied Physics 24*, Springer-Verlag, Berlin, (1978)
- [66] Viktorov, I.A., *Rayleigh and Lamb waves*, Plenum Press, New York, (1967)
- [67] Ludwig, W., 'Recent developments in lattice theory', *Springer tracts on modern physics 43*, Springer-Verlag, Berlin, (1967)
- [68] Lakkad, S.C., 'Temperature Dependence of the Elastic Constants', *J. App. Phys.*, Vol. 42, No. 11, p. 4277-4281, (1971)
- [69] Brugger, K., 'Thermodynamic Definition of Higher Order Elastic Constants', *Phys. Rev A*, Vol. 133, No. 6A, p. 1611-2, (1964)
- [70] Hearmon, R., *Acta. Cryst.*, Vol. 6, p. 331, (1953)
- [71] Murnaghan, F., 'Finite Deformations of an Elastic Solid', *John Wiley & Sons*, New York, (1951)
- [72] Wasserbäch, W., 'Third-Order Constants of a Cubic Quasi-Isotropic Solid', *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 159, p. 689, (1990)
- [73] Toupin, R., Bernstein, B., *J. Acoust. Amer.*, Vol. 33, p. 216, (1961))

- [74] Sachs, A., 'Relations between Third Order Isothermal and Adiabatic Elastic Constants for an Isotropic Material', *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 148, p. 101, (1988)
- [75] Bross, H., *Z. Phys.*, Vol. 175, p. 345, (1963)
- [76] Chang, R., *Appl. Phys. Lett*, Vol. 11, p. 305, (1967)
- [77] Hamilton, R., Parrot, J., *J. Phys. C*, Vol. 1, p. 829, (1968)
- [78] Cousins, C., *J. Phys. C*, Vol. 2, p. 835, (1968)
- [79] Barsch, R., *J. Appl. Phys.*, Vol. 39, p. 3780, (1968)
- [80] Gilder, H., Ganne, J., 'Isotropic-continuum.model calculation of the Thermal Expansion of Alloys from third-order Elastic Constants', *Phys. Rev. B*, Vol. 22, p. 5628, (1980)
- [81] Ledbetter, H., *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 66, p. 477, (1981)
- [82] Johnson, G., 'Variations in the second- and third-order Elastic Constants in Polycrystalline Aggregats', *J. Appl. Phys.*, Vol. 59, No.12, p. 4057, (1986)
- [83] Thurston, R., Brugger, K., 'Third Order Elastic Constants and the Velocity of Small Amplitude Waves in homogeneously stressed Media', *Phys. Rev. A*, Vol. 133, No. 6, p. 1604, (1964)
- [84] Crecraft, D., 'Ultrasonic Measurement of Stress', *Ultrasonics*, Vol. 5, p. 117, (1967)
- [85] Granato, A., Lücke, K., 'Theory of mechanical Damping due to Dislocations', *J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 583, (1956)
- [86] Hikata, A., Truell, R., Granato, A., Chick, B., Lücke, K., 'Sensitivity of Ultrasonic Attenuation and Velocity Changes to plastic Deformation and Recovery in Aluminum', *J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 396, (1956)
- [87] Wasilewski, R. J., Butler, S. R., Hanlon, J. E., 'On the Martensitic Transformation in NiTi', *Metal. Scri. J.*, Vol.1, p. 104-110, (1967)
- [88] Gall, K., Sehitoglu, H., Chumlyakov, Y., Kireeva, I., 'Tension-Compression Asymmetrie of the Stress-Strain Response in aged single Crystal and polycrystalline NiTi', *Acta mater*, Vol. 47, No. 4, p. 1203, (1999)
- [89] Steckmann, H., Kolomytsev, V., Kozlov, A., 'Acoustoplastic Effect in the Shape Memeory Alloy NiTiRe at ultrasonic Frequency', *Ultrasonics*, Vol. 37, p. 59, (1999)
- [90] Kakeshita, T., Fukuda, T., Tetsukawa, H., Saburi, T., Takeuchi, T., Honda, M., Endo, S., Taniguchi, T., Miyako, Y., 'Negative Temperature Coefficient of electrical Resistivity in B2-type Ti-Ni', *Jap. Journ. Appl. Phys.*, Vol. 37, No. 5a, p. 2535, (1998)
- [91] Yinong, L., McCormick, P., 'Thermodynamic Analysis of the Martensitic Transformation in NiTi – I. Effect of Transformation Cykling', *Acta Metall.*, Vol. 42, No. 7, p. 2407, (1994)
- [92] Miyazaki, S., Igo, Y., Otsuka, K., 'Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys', *Acta Metall.*, Vol. 34, No. 10, p. 2045, (1986)
- [93] Ossi, P., Rossitto, F., 'Phase Stability and martensitic transformation in Metals and Alloys', *J. Phys. F: Metal Phys*, Vol. 11, p. 2037, (1981)

- [94] van Humbeek, J., 'High Temperature Shape Memory Alloys', *Trans. ASME*, Vol. 121, p. 98, (1999)
- [95] Besseghini, S., Villa, E., Tuissi, A., 'Ni-Ti-Hf shape memory Alloy : effect of aging and thermal Cycling', *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. A273-275, p. 390, (1999)
- [96] Plietsch, R., Ehrlich, K., 'Strength differential in pseudoelastic NiTi Shape Memory Alloys', *Acta mater.* Vol. 45, No. 6, p. 2417, (1997)
- [97] Gonzalez-Comas, A., Manosa, L., 'Third-Order elastic constants of bcc-Cu-Al-Ni', *Phys. Rev. B*, Vol. 54, No. 9, p. 6007, (1996)
- [98] Si-Chaib, M., Menad, S., Djelouah, H., Bocquet, M., 'An ultrasound method for the acoustoelastic evaluation of simple bending stresses', *NDT&E. international*, Vol. 34, p. 521, (2001)
- [99] Gnäupel-Herold, T., Prask, H., Clark, A., Hehman, C., Nguyen, T., 'A comparison of neutron and ultrasonic determinations of residual stresses', *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 11, p. 436, (2000)
- [100] Krasil'nikov, O., 'Temperature Dependence of third-order elastic Constants', *Sov. Phys. Solid State*, Vol. 19, No. 5, p. 764, (1977)
- [101] Gall, K., Sehitoglu, H., Chumlyakov, Y., Kireeva, I., Maier, H., 'The influence of aging on critical transformation Stress Levels and Martensit start Temperatures in NiTi: Part I- aged Microstructure and micro Modeling', *J. Eng. Mat. & Tech.*, Vol. 121, p. 19, (1999)
- [102] Bataillard, L., Bidaux, J., Gotthardt, R., 'Interaction between microstructure and multible-step transformation in Binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations', *Phil. Mag.*, Vol. 78, No. 2, p. 327, (1998)
- [103] Schryvers, D., 'Advanced TEM studies of martensite and related phase transformations', *Japan Institute of Metals Proceedings Volume 12 (JIMIC-3). Solid-Solid Phase Transformations Conference. Japan Inst. Metals*, Vol. 2, p. 947, (1999)
- [104] Dietzel, D., Delgadillo-Holtfort, I., Kaack, M., Gibkes, J., Bein, B., Pelzl, J., 'Local and depth resolved photothermal Characterization of NiTi shape memory Alloys', *Anal. Sci.*, Vol. 17, p. s169, (2001)

Anhang

SFB 459-interne Bezeichnungen der verwendeten Proben

Abbildung /Tabelle	benutzte Bezeichnung	Zusammen- setzung	Kommentar	SFB-Probenbezeichnung
Tab. 5.1	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	DSC-Proben	8-1-R-A3-01-01, 8-1-R-A3-02-01
	Leg M:	Ni _{50,1} Ti _{49,9}	DSC-Proben	4-1-R-A3-01-01, 4-1-R-A3-02-01
	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	DSC-Proben	1-1-R-A3-01-01, 1-1-R-A3-02-01
	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	DSC-Proben	73-1-S-A3-01-01, 73-1-S-A3-02-01
Abb. 5.1	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	Scheibe	8-1-R-A3-01
	Leg M:	Ni _{50,1} Ti _{49,9}	Scheibe	4-1-R-A3-01
	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Scheibe	1-1-R-A3-01
	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Scheibe	73-1-S-A3-01
Abb. 5.2	E 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Einkristall	74-1-S-A3-03
	E 50,8:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Einkristall	75-1-S-A3-01
	E 50,2:	Ni _{50,2} Ti _{49,8}	Einkristall	76-1-S-A3-01
Abb. 6.1	E 50,2:	Ni _{50,2} Ti _{49,8}	Einkristall	76-1-S-A3-01
Abb. 6.2	E 50,8:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Einkristall	75-1-S-A3-01
Abb. 6.3	E 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Einkristall	74-1-S-A3-03
Abb. 6.4	E 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Einkristall	74-1-S-A3-03
Abb. 6.5	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Polykristall	73-1-S-A3-02
Tab. 6.1	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	45°-Probe	73-1-S-A3-06
Abb. 6.7	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	45°-Probe	73-1-S-A3-06
Abb. 6.8	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-05
Abb. 6.9	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	Polykristall	8-1-R-A3-03
	Leg M:	Ni _{50,1} Ti _{49,9}	Polykristall	4-1-R-A3-03
	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-05
	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Polykristall	73-1-S-A3-05
Abb. 6.10	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-07
	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-06
Abb. 6.11	berechnete Daten übernommen aus Abb. 6.8 und Abb. 6.10			
Tab. 6.1	berechnete Daten übernommen aus Abb. 6.8 und Abb. 6.10			
Abb. 6.12	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-06

Abbildung /Tabelle	benutzte Bezeichnung	Zusammen- setzung	Kommentar	SFB-Probenbezeichnung
Abb. 6.13	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-07
Abb. 6.14	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	Polykristall	8-1-R-A3-05
Abb. 6.15	E 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Einkristall	74-1-S-A3-03
Abb. 6.16	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-05
	E 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Einkristall	74-1-S-A3-03
	E 50,8:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Einkristall	75-1-S-A3-01
	E 50,2:	Ni _{50,2} Ti _{49,8}	Einkristall	76-1-S-A3-01
Tab. 6.2	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-05
	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	8-1-R-A3-01-01, 8-1-R-A3-02-01	
	Leg M:	Ni _{50,1} Ti _{49,9}	4-1-R-A3-01-01, 4-1-R-A3-02-01	
Abb.6.17	Leg NiTiFe:	Ni ₄₆ Ti ₅₀ Fe ₄		80-1-S-A3-03
	Leg NiTiFe:	Ni ₄₆ Ti ₅₀ Fe ₄		80-1-S-A3-04
Abb.6.19	Leg NiTiHf:	(Ni _{50,8} Ti _{49,2}) ₉₀ Hf ₁₀		77-1-S-A3-01
	Leg NiTiHf:	(Ni _{50,8} Ti _{49,2}) ₉₀ Hf ₁₀		77-1-S-A3-03
Abb. 7.2	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-02-05
Abb. 7.3	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-08
Abb. 7.4	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-08
Abb. 7.5	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-08
Tab. 7.2	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-02-05
Abb. 7.7	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-11
Abb. 7.8	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-11
Abb. 7.9	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Polykristall	1-1-R-A3-11
Abb. 8.1	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Würfel	1-1-R-A3-09
Tab. 8.1	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Würfel	1-1-R-A3-09
	Leg M	Ni _{50,1} Ti _{49,9}	Würfel	4-1-R-A3-06
	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	Würfel	8-1-R-A3-06
Tab. 8.2	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Würfel	1-1-R-A3-09
	Leg M	Ni _{50,1} Ti _{49,9}	Würfel	4-1-R-A3-06
	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	Würfel	8-1-R-A3-06

Abbildung /Tabelle	benutzte Bezeichnung	Zusammen- setzung	Kommentar	SFB-Probenbezeichnung
Abb. 8.2	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Würfel	1-1-R-A3-09
	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Zugprobe	1-1-R-A3-13
Abb. 8.3	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Würfel	1-1-R-A3-09
Abb. 8.4	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Würfel	1-1-R-A3-09
	Leg S:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	Zugprobe	1-1-R-A3-13
Abb. 8.5	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	Würfel	8-1-R-A3-06
	Leg H:	Ni _{49,3} Ti _{50,7}	Zugprobe	8-1-R-A3-08
Abb. 8.6	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-01, 9-6-B-C4-02
	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-02
Abb. 8.7	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-03
	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-04
Abb. 8.8	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-03
Abb. 8.9	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Polykristall	73-1-S-A3-08
	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Polykristall	73-1-S-A3-09
	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Polykristall	73-1-S-A3-10
	Leg 50,7:	Ni _{50,7} Ti _{49,3}	Polykristall	73-1-S-A3-11
Abb. 8.10	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-02
	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-03
	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-06
Abb. 8.11	Blech:	Ni _{50,8} Ti _{49,2}	kaltgewalzt	9-6-B-C4-07

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Pelzl für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, seine Unterstützung sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft danken.

Meinem Kollegen Herrn T. Yohannes möchte ich für die Unterstützung bei der Durchführung vieler Messungen danken.

Den Herrn Prof. Dr. W. Schmahl und Prof. Dr. G. Eggeler, sowie allen Mitarbeitern des NiTi-SFB 459 möchte ich danken für die vielen hilfreichen Diskussionen und praktischen Hilfestellungen bei der Einarbeitung in das Thema.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. K. Otsuka und Herrn Dr. X. Ren sowie Herrn R. Gotthardt für die Überlassung der Einkristalle danken.

Für ihre Hilfe bei Aufbau und Wartung der benutzten Apparaturen danke ich besonders Herrn D. Krüger. Auch Herrn P. Stauche danke ich für die Herstellung der ternären Legierungen.

Ich danke außerdem allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für viele anregende Diskussionen und ihre tatkräftige Hilfe.

Schließlich möchte ich herzlich meiner Frau für ihre Hilfe und ihren Beistand bei der Anfertigung dieser Arbeit danken.