

# **Entwicklung miniaturisierter Aktorsysteme basierend auf magnetischen Formgedächtnislegierungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie

genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl.-Ing Viktor Pinneker**

Tag der mündlichen Prüfung: 27.11.2015

Hauptreferent: Prof. Dr. Manfred Kohl

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Stefan Seelecke



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Die martensitische Phasenumwandlung und der klassische Formgedächtniseffekt	7
2.2	Magnetischer Formgedächtniseffekt	15
2.3	Mikrostrukturelle Eigenschaften der Ni-Mn-Ga Systeme	22
2.3.1	Ni-Mn-Ga Kristallstruktur	22
2.3.2	Magnetische Eigenschaften	28
2.3.3	Zwillingsgrenzen in Ni-Mn-Ga	32
2.4	Adaptiver Martensit	34
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>37</b>
3.1	Herstellung	37
3.1.1	Herstellung der einkristallinen Ni-Mn-Ga Folien	38
3.1.2	Herstellung der Ni-Mn-Ga Filme	41
3.1.3	Strukturierung der Ni-Mn-Ga Filme	43
3.2	Messanordnungen und Messtechniken	47
3.2.1	Thermische Charakterisierung: Bestimmung der Phasenum- wandlungstemperaturen	47
3.2.1.1	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	47
3.2.1.2	Elektrische Widerstandsmessung in Abhängigkeit von der Temperatur	49
3.2.3	Kristallstrukturanalyse: Röntgenbeugungs-Messungen	52
3.2.4	Untersuchungsmethoden der Oberflächentopographie	54
3.2.5	Digitale Bildkorrelation	56
3.2.6	Mechanische und Magnetische Charakterisierungen	58
3.3	Training der Ni-Mn-Ga Proben	60

---

3.3.1	Mechanisches Training .....	62
3.3.2	Magnetisches Training.....	63
3.3.3	Magneto-Mechanisches Training.....	65
3.3.4	Thermo-magneto-mechanisches Training.....	66
3.4	Trainingsergebnisse .....	69
3.4.1	Das magneto-mechanische Training von Ni-Mn-Ga Folien ...	69
3.4.2	Das thermo-magnetische Training von Ni-Mn-Ga Folien .....	77
<b>4</b>	<b>Mechanische und magnetische Eigenschaften von Ni-Mn-Ga Folien .....</b>	<b>82</b>
4.1	Diagonale Zwillingsgrenzen .....	83
4.2	Senkrechte Zwillingsgrenzen.....	90
4.3	Parallele Zwillingsgrenzen .....	100
<b>5</b>	<b>Magneto-mechanische Aktuierung.....</b>	<b>108</b>
5.1	MIR-Aktuierung bei mechanischer Druckbelastung.....	108
5.2	MIR-Aktuierung in Ni-Mn-Ga Folien bei mechanischer Zugbe- lastung .....	115
<b>6</b>	<b>Folienaktoren basierend auf der thermischen Phasenumwandlung.....</b>	<b>125</b>
6.1	Einfluss des Temperaturgradienten auf die Phasenumwandlung .....	125
6.2	Einfluss des magnetischen Feldes auf die Phasenumwandlung .....	137
6.2.1	Magnetisches Feld in y-Richtung .....	137
6.2.2	Magnetisches Feld in x-Richtung.....	141
6.2.3	Thermo-Magnetische Aktuierung .....	146
<b>7</b>	<b>Mechanische Eigenschaften freistehender Ni-Mn-Ga Filme.....</b>	<b>150</b>
7.1	Mechanische Eigenschaften.....	150
7.2	Thermo-mechanisches Training der Ni-Mn-Ga Filme.....	160

<b>8</b>	<b>Martensitische Phasenumwandlung in freistehenden</b>	
	<b>Ni-Mn-Ga Filmen .....</b>	<b>166</b>
8.1	Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen .....	166
8.2	Einfluss eines Temperaturgradienten auf die martensitische Umwandlung .....	167
8.3	Thermo-mechanische Aktuierung .....	171
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>175</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>181</b>



# 1. Einleitung

Die in dieser Arbeit untersuchten magnetischen Ni-Mn-Ga Formgedächtnislegierungen gehören zur Gruppe der aktiven Materialien, die sich beim Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes quasi-plastisch verformen. Die Verformung entsteht aufgrund des magnetischen Formgedächtnis Effektes (MSM-Effekt im Englischen: Magnetic Shape Memory Effect), der durch die magnetisch induzierte Umorientierung der Kristallstruktur (MIR) erzeugt wird. Die Kristallstruktur bei den MSM-Legierungen besteht in der martensitischen Tieftemperaturphase aus Zwillingsvarianten, die eine tetragonale oder orthorhombische Symmetrie besitzen. Beim Anlegen eines magnetischen Feldes bewegen sich Zwillingsgrenzen durch die MSM-Probe, was zur Entstehung einer makroskopischen Dehnung führt. Die MIR verläuft nur in der martensitischen Phase und benötigt keine Temperaturänderung. Deswegen können die MSM-Materialien deutlich schneller verformt werden als die klassischen Formgedächtnislegierungen, wo für die quasi-plastische Verformung eine Phasenumwandlung benötigt wird. Die magnetische Verformung hängt dabei von der Schaltfrequenz des magnetischen Feldes ab und kann mit Frequenzen bis zu 250 Hz erzeugt werden [Aal10]. Abhängig von der kristallographischen Anisotropie der Kristallstruktur der MSM-Legierung kann die magnetische Dehnung bis zu 12 % erreichen [Soz13].

Auf Grund der hohen magnetischen Dehnungen sind MSM-Legierungen im Bezug auf mögliche technische Anwendungen sowohl im Bereich der Aktorik als auch für die Grundlagerecherche äußerst interessant. Weil die auf dem MSM-Effekt basierende Dehnung eine intrinsische Eigenschaft ist, die berührungslos beim Anlegen eines magnetischen Feldes ohne zusätzliche Antriebselemente erzeugt werden kann, kann die MSM-Aktuierung in Proben mit Abmessungen im Mikrometerbereich verwendet werden, wo der Einbau zusätzlicher Antriebselemente unmöglich wäre.

Somit zeigen die MSM-Legierungen ein hohes Anwendungspotenzial im Bereich der Mikrosystemtechnik.

Im Jahre 1996 konnte der MSM-Effekt in einer einkristallinen Ni-Mn-Ga Legierung nachgewiesen werden, die als eine magnetisch induzierte Dehnung von 0,19 % bei der Temperatur von 265 K gemessen wurde [Ull96]. Seitdem stehen diese Materialien im Fokus der anwendungsorientierten Forschung. Zur Gruppe der MSM-Materialien gehören noch weitere Legierungen wie Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Mn-Z (Z=Ga, In, Sn, Sb) und Co-Ni-Al [Liu09]. Allerdings wurde die höchste magnetische Dehnung von 12 % bis jetzt nur in Ni-Mn-Ga Legierungen gemessen [Soz13].

Im Vergleich zu anderen aktiven Materialien wie piezokeramische, magnetostruktive und klassische Formgedächtnismaterialien, die bereits einen Einsatz in der Industrie gefunden haben, zeigen Ni-Mn-Ga-Legierungen deutliche Vorteile, was die plastische Dehnung, maximale Frequenz der Verformung und Lebensdauer angeht.

In den piezokeramischen Materialien kann eine elastische Verformung der Kristallstruktur durch Anlegen einer elektrischen Spannung erzeugt werden, was zur makroskopischen Längenänderung führt. Dies kann mit einer Frequenz bis zu einigen hundert Hz durchgeführt werden [Jaf71], [Def11]. Allerdings beträgt die Dehnung, die bei der elektrischen Verformung entsteht, bei den meisten piezokeramischen Materialien deutlich weniger als 0,1 %. Trotz der langen Lebensdauer von mehreren Millionen Aktuierungszyklen und hohen Frequenzen ist ihr Einsatz in technischen Anwendungen auf Grund der relativ kleinen Dehnung beschränkt.

Magnetostruktive Materialien stellen eine weitere Gruppe der aktiven Materialien dar. Ihr Funktionsprinzip basiert auf einer elastischen magnetisch induzierten Materialverformung, die mit der Änderung der Magnetisierung verbunden ist, d.h. ihre Länge kann elastisch durch Anlegen eines magnetischen Feldes verändert werden. Typische Vertreter sind Ni, Co, Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Tb<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>, Terfenol-D und FeSiBC [Chi97], [Du93], [Ola08]. Die maximale

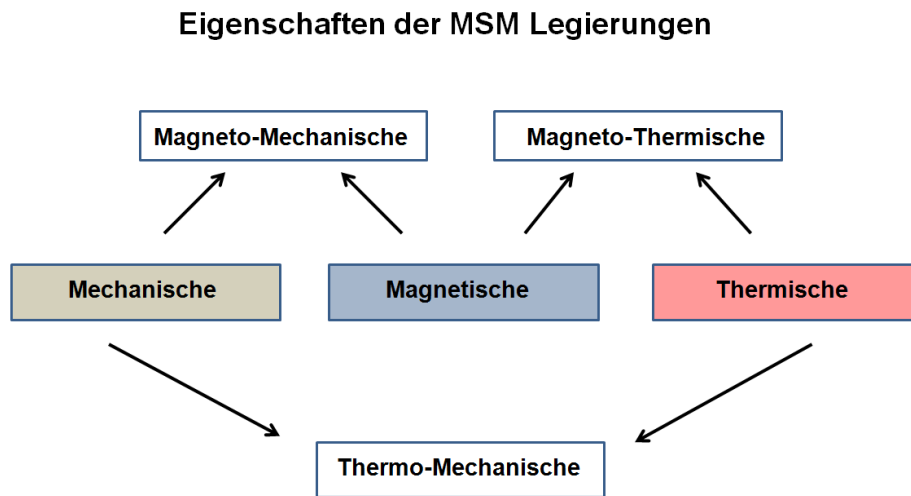


Dehnung, die bis jetzt durch den magnetostriktiven Effekt erreicht wurde, beträgt nur etwa 0,24 % [Ola08].

Das Funktionsprinzip von klassischen Formgedächtnismaterialien (FGL) wie Au-Cd und Ni-Ti basiert auf einer martensitischen Phasenumwandlung. Bei der Phasenumwandlung ändert sich die Kristallstruktur von einer hochsymmetrischen Form in der Hochtemperaturphase Austenit zu einer niedersymmetrischen Kristallstruktur in der Tieftemperaturphase des Martensits. Die dabei entstehende Dehnung kann mehrere Prozent erreichen [Sab84]. Die Erzeugung der Phasenumwandlung ist mit einer Temperaturänderung verbunden, deswegen kann die Verformung bei FGL nur mit relativ kleinen Frequenzen erzeugt werden.

Mit hohen Dehnungen und schnellen Verformungsgeschwindigkeiten vereinen somit die MSM-Legierungen auf der Basis von Ni-Mn-Ga die Vorteile klassischer FGL und piezokeramischer Materialien.

Neben dem MSM-Effekt zeigen die Ni-Mn-Ga Legierungen auch den thermischen Formgedächtniseffekt, der durch martensitische Phasenumwandlung erzeugt werden kann. Die Höhe der bei der Phasenumwandlung entstehenden Dehnung kann dabei durch Anlegen eines magnetischen Feldes oder einer mechanischen Belastung beeinflusst werden, was durch eine Kopplung zwischen magnetischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften hervorgerufen wird und zu einer erhöhten Funktionalisierung der Ni-Mn-Ga Legierung führt. Basierend auf dieser Kopplung können magneto-mechanische, thermo-magnetische und thermo-mechanische Aktorprinzipien entwickelt werden. Die drei Kopplungsmechanismen werden schematisch in Abb. 1.1 dargestellt. Auf alle drei Aktorprinzipien wird in dieser Arbeit eingegangen.



**Abbildung 1.1:** Eigenschaften der MSM Legierungen und ihre mögliche Kopplungen. Durch die Kopplung unterschiedlicher Eigenschaften der aktiven Materialien kann ihre Funktionalität in technischen Anwendungen erhöht werden. Die möglichen Kopplungen in den aktiven Materialien werden schematisch dargestellt.

Die Multifunktionalisierung kann vor allem dann eine wichtige Rolle spielen, wenn die reine MIR-Aktuierung nicht erzeugt werden kann. Dies kann in polykristallinen oder unreinen Ni-Mn-Ga Proben der Fall sein, wo die MIR durch Korngrenzen oder Gitterdefekte blockiert wird. Auf Grund der Kopplung zwischen thermischen und mechanischen Eigenschaften kann die thermo-mechanische Aktuierung in diesem Fall trotzdem erzeugt werden.

Um die Vorteile der MSM-Legierungen im Bereich der Mikroaktorik einzusetzen, muss ein Konzept für die Miniaturisierung entwickelt werden. Momentan werden zwei Ansätze verwendet, um die MSM-Materialien im  $\mu\text{m}$  Bereich zu strukturieren. Der erste Ansatz basiert auf der so genannten *Top-Down* Methode, bei der die Ni-Mn-Ga Proben in Form dünner Folien aus einem Volumenkristall durch mechanisches Schneiden und darauffolgendes Polieren hergestellt werden. Die minimale Dicke, die mit dieser Methode erreicht werden kann, beträgt etwa  $40 \mu\text{m}$  [Kohl09]. Der zweite Ansatz basiert auf der *Bottom-Up* Methode, bei der die Ni-Mn-Ga Legierung durch Kathodenzerstäubungs-Methode (englisch Magnetronspütern)

als epitaktische dünne Filme hergestellt werden. Ihre Dicke kann bei der Herstellung mit der Genauigkeit von einigen *nm* kontrolliert werden [Bac10].

Die in dieser Arbeit verwendeten Ni-Mn-Ga Folien wurden in der Firma AdaptaMat Ltd durch die oben beschriebene *Top-Down* Methode hergestellt. Die epitaktischen Filme wurden im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden mit Hilfe der Kathodenzerstäubungs-Methode hergestellt [Bac10].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den magnetischen Formgedächtniseffekt, die mechanisch induzierte Umorientierung der Kristallstruktur und die thermisch induzierte martensitische Phasenumwandlung in einkristallinen Ni-Mn-Ga Folien und Filmen zu untersuchen. Basierend auf diesen Eigenschaften und ihren möglichen Kopplungen, die in Abb. 1.1 dargestellt sind, sollen verschiedene Aktuierungsprinzipien entwickelt werden. In diesem Zusammenhang steht eine Reihe von Fragen im Vordergrund.

- Wie hoch ist die magnetisch induzierte Dehnung und bei welchen Feldstärken kann sie erzeugt werden?
- Welchen Einfluss hat die martensitische Zwillingsstruktur und die Größe der Ni-Mn-Ga Probe auf die magneto-mechanische Aktuierung?
- Kann der MSM-Effekt in epitaktischen einkristallinen Ni-Mn-Ga Filmen auftreten?
- Wie wirken sich die Stärke und die Richtung des magnetischen Feldes auf die thermo-magnetische Aktuierung aus?
- Welchen Einfluss hat die Größe der mechanischen Belastung auf die thermo-mechanische Aktuierung?

Nach der Einleitung werden im zweiten Kapitel die theoretischen Grundlagen des thermischen und magnetischen Formgedächtniseffekts und die Kristallstrukturen von Ni-Mn-Ga Legierungen beschrieben. Im dritten Kapitel wird auf die experimentellen Methoden eingegangen. Zuerst werden die Herstellungs- und Strukturierungsverfahren von Ni-Mn-Ga Proben be-

schrieben, die bei den *Bottom-Up* und *Top-Down* Methoden verwendet werden. Dann werden Untersuchungs- und Trainingsmethoden vorgestellt. Auf die mechanischen und magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga Folien wird im vierten Kapitel eingegangen. Im fünften Kapitel wird die MIR-Aktuierung unter Druck-/Zugbelastung in Ni-Mn-Ga Proben mit unterschiedlichen Größen untersucht. Ein Prototyp-Modell des auf dem MSM-Effekt basierten Aktors wird dabei vorgestellt. Im sechsten Kapitel wird der Einfluss der äußeren Bedingungen wie Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes und eines Temperaturgradienten auf die martensitische Phasenumwandlung untersucht. Ein Aktorprinzip, das auf der Kopplung der magneto-thermischen Eigenschaften in der Ni-Mn-Ga Legierung basiert, wird vorgestellt. Im siebten und achten Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Ni-Mn-Ga Filmen beschrieben. Auf die mechanischen Eigenschaften und die Ergebnisse der Trainingsmethoden wird im siebten Kapitel eingegangen. Im achten Kapitel wird die thermo-mechanische Aktuierung der Ni-Mn-Ga Filmen vorgestellt, die auf der thermisch induzierten Phasenumwandlung unter einer mechanischen Belastung basiert.

## 2. Theoretische Grundlagen

Im Vergleich zu herkömmlichen Materialien und Legierungen, in denen nach der mechanischen Belastung über die Elastizitätsgrenze hinaus die plastische Deformation erhalten bleibt, kann die ursprüngliche Form in klassischen Formgedächtnismaterialien durch Erwärmung wiederhergestellt werden [Bue63], [Ots98].

In magnetischen Formgedächtnislegierungen kann die Formänderung durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes erzeugt werden [Ull96]. Die Formänderung hängt dabei von Stärke und Richtung des magnetischen Feldes ab. Weil in diesem Fall keine Temperaturänderung notwendig ist und das magnetische Feld mit hohen Frequenzen geschaltet werden kann, ist eine deutlich schnellere Formänderung als beim klassischen Formgedächtniseffekt möglich. Die magnetische Dehnung kann dabei bis zu 12 % erreichen [Soz13].

In diesem Kapitel werden zuerst die Grundlagen der Phasentransformation und des klassischen Formgedächtniseffekt am Beispiel des einkristallinen 10 M Systems von Ni-Mn-Ga beschrieben. Dann wird auf den magnetischen Formgedächtniseffekt und die martensitischen Kristallstrukturen von Ni-Mn-Ga Legierungen eingegangen. Im letzten Abschnitt wird das Konzept des adaptiven Martensits beschrieben [Kau10] und [Niem12].

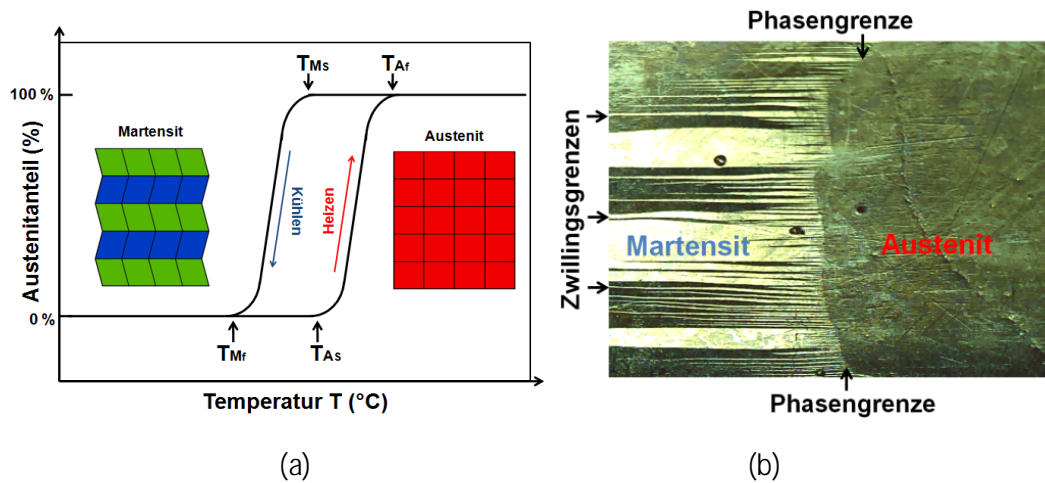
### 2.1 Die martensitische Phasenumwandlung und der klassische Formgedächtniseffekt

Das physikalische Prinzip des Formgedächtniseffekts (FG-Effekt) basiert auf der Phasenumwandlung, bei der die Kristallstruktur von einer Tieftemperaturphase (Martensit) zu einer Hochtemperaturphase (Austenit) übergeht. Die Gitterstruktur wandelt sich dabei von einer niedersymmetrischen Form (z.B. tetragonal oder orthorombisch) im Martensit zu einer hochsymmetrischen kubischen Form im Austenit um. Die Phasenumwandlung zwischen

Martensit und Austenit ist ein reversibler Vorgang, der auf einer Verschiebung von Atomlagen basiert. Diese Verschiebung ist diffusionslos, d.h. sie ist kleiner als der Abstand benachbarter Atome. Die chemische Zusammensetzung wird dabei nicht verändert.

In Abb. 2.1a wird die Umwandlung der Kristallstruktur beim Übergang zwischen Martensit und Austenit in Abhängigkeit der Temperatur schematisch dargestellt. Bei der Temperatur  $T_{Af}$  befindet sich die FGL in der austenitischen Phase. Die Abkühlung der FGL unter die Martensitstarttemperatur, die als  $T_{Ms}$  bezeichnet wird, führt zur Entstehung der martensitischen Phase. Die Umwandlung verläuft im Temperaturbereich zwischen  $T_{Ms}$  und  $T_{Mf}$ , in dem beide Phasen gleichzeitig existieren. Sie sind durch eine oder mehrere Phasengrenzen voneinander getrennt. Aufgrund der Verzerrung zwischen der austenitischen und martensitischen Kristallstruktur entstehen an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen mechanische Spannungen. Um diese abzubauen, bilden sich im Martensit periodische Domänen mit unterschiedlich ausgerichteten Kristallachsen, die als martensitische Varianten bezeichnet werden. Die Grenzen zwischen unterschiedlichen Varianten werden als Zwillingsgrenzen bezeichnet. In den Mikroskop-Aufnahmen können sie als ein Muster von aufeinander folgenden Streifen erkannt werden, siehe z.B. Abb. 2.1b.

Die Phasenumwandlung ist abgeschlossen, wenn die Martensitendtemperatur  $T_{Mf}$  erreicht ist. Die Kristallstruktur der FGL befindet sich dann vollständig in der martensitischen Phase. Wenn durch Heizen die Austenitstarttemperatur  $T_{As}$  überschritten wird, bildet sich die austenitische Phase wieder. Sie breitet sich im Temperaturbereich zwischen  $T_{As}$  und  $T_{Af}$  aus, bis die FGL bei der Austenitendtemperatur  $T_{Af}$  vollständig zur austenitischen Phase zurück umgewandelt wird. Wie man aus Abb. 2.1a sehen kann, zeigt die Phasenumwandlung zwischen Austenit und Martensit eine Hysterese.

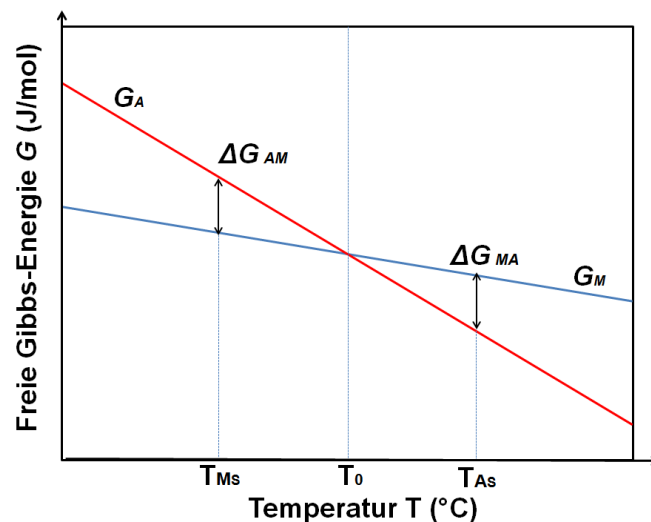


**Abbildung 2.1:** (a) Schematische Darstellung der Phasenumwandlung zwischen dem niedersymmetrischen Martensit und dem hochsymmetrischen kubischen Austenit. Durch grüne und blaue Bereiche der martensitischen Kristallstruktur werden die martensitischen Varianten markiert. Der Austenitanteil in der Probe wird als eine Funktion der Temperatur dargestellt. (b) Optische Aufnahmen einer Ni-Mn-Ga Folienoberfläche bei der Phasenumwandlung. Die martensitische Phase kann anhand der Zwillingsgrenzen auf der linken Seite der gezeigten Oberfläche erkannt werden.

Um den Hystereseeffekt zu erklären, wird die Abhängigkeit der freien Gibbs-Energie sowohl der austenitischen Phase  $G_A$  (rote Linie) als auch der martensitischen Phase  $G_M$  (blaue Linie) von der Temperatur schematisch in Abb. 2.2 dargestellt [Ots98]. Bei der Gleichgewichtstemperatur  $T_0$  haben die beiden Phasen die gleiche freie Gibbs-Energie. Um die Phasenumwandlung zu erzeugen, muss die Temperatur zuerst so verändert werden, dass der Unterschied in der freien Gibbs-Energie  $\Delta G$  zwischen den beiden Phasen die für die Phasenumwandlung benötigte Energie  $\Delta E_U$  überschreitet. Diese Energie kann als Summe der Änderungen in der chemischen Energie  $\Delta E_{ch}$ , der elastischen Energie  $\Delta E_{el}$  und der Oberflächenenergie  $\Delta E_{of}$ , die durch die Änderung der Kristallstruktur bei der Phasenumwandlung entstehen, dargestellt werden.

$$\Delta G \geq \Delta E_U = \Delta E_{ch} + \Delta E_{el} + \Delta E_{of} \quad (2.1)$$

Diese Situation entsteht, wenn die Phasenumwandlungstemperatur  $T_{Ms}$  oder  $T_{As}$  erreicht ist. D.h. damit sich Austenit in der martensitischen Phase bilden kann, muss der entsprechende Energiebetrag  $\Delta G_{AM}$  durch Überhitzung ( $\Delta T = T_{As} - T_0$ ) zunächst aufgebracht werden. Die Umwandlung von Martensit zum Austenit verläuft endotherm, die Energie  $\Delta E_U$  muss dabei der FGL zugeführt werden. Beim Übergang vom Austenit zum Martensit muss die Probe entsprechend zuerst unterkühlt werden ( $\Delta T = T_0 - T_{Ms}$ ). Diese Umwandlung ist exotherm. Die Energie  $\Delta E_U$  wird dabei von der FGL freigesetzt. Durch Einwirkung äußerer Kräfte können die Umwandlungstemperaturen verschoben werden [Vas99], [Ots98].

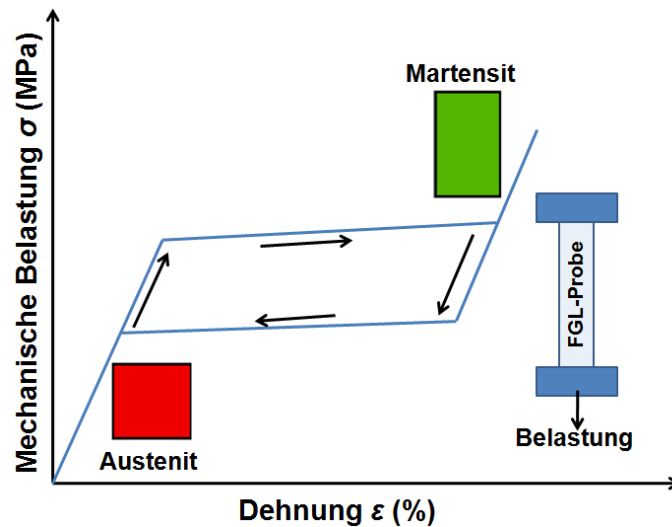


**Abbildung 2.2:** Abhängigkeit der freien Gibbs-Energie von der Temperatur für die martensitische ( $G_M$ ) und austenitische ( $G_A$ ) Phase.  $T_{Ms}$  und  $T_{As}$  entsprechen den Umwandlungstemperaturen [Ots98].

Die Austenit-Martensit-Umwandlung kann nicht nur thermisch induziert werden, sondern auch durch Anlegen einer mechanischen Belastung. Diese sogenannte spannungsinduzierte martensitische Phasenumwandlung kann bei Temperaturen höher als  $T_{Af}$  stattfinden [Che03]. In Abb. 2.3 wird die Spannungs-Dehnungs-Charakteristik (S-D-Charakteristik) einer mechanisch induzierten Phasenumwandlung schematisch dargestellt. Im Bereich kleiner Zugbelastung steigt die Dehnung zuerst linear. Der Anstieg entspricht dem Elastizitätsmodul des Austenits. Wenn die Zugbelastung einen kritischen



Wert erreicht hat, beginnt die spannungsinduzierte Phasenumwandlung, die durch die Entstehung eines Spannungsplateaus in der S-D-Charakteristik erkannt werden kann. Die kubische austenitische Kristallstruktur geht dabei in die niedersymmetrische, martensitische Struktur über, mit der Orientierung der längeren Kristallachsen in Zugrichtung. Die Kristallstruktur in der martensitischen Phase wird bei diesem Beispiel als tetragonal angenommen.



**Abbildung 2.3:** Dehnungsverlauf bei der spannungsinduzierten Phasenumwandlung. Die Dehnung zeigt ein superelastisches Verhalten. Die Kristallstruktur in der martensitischen Phase wird bei diesem Beispiel als tetragonal angenommen. Die maximale Dehnung im Plateau hängt von der Höhe der Verzerrung zwischen austenitischen und martensitischen Kristallstrukturen ab.

Die maximal erreichbare Dehnung entspricht dem Unterschied in der Verzerrung zwischen den Kristallachsen in Austenit und Martensit. Nach der vollständigen Umwandlung zum Martensit steigt die Spannung gemäß dem E-Modul in der martensitischen Phase wieder. Wird die mechanische Zugspannung zurückgefahren, wandelt der Martensit in den Austenit zurück. Die Probe zeigt ein superelastisches Verhalten. Die spannungsinduzierte Phasenumwandlung kann nur in einem Temperaturbereich  $T_{As} < T_{FGL} < T_k$

beobachtet werden. Ist eine bestimmte kritische Temperatur  $T_k$  überschritten, wird die plastische Verformung des Austenits energetisch günstiger.

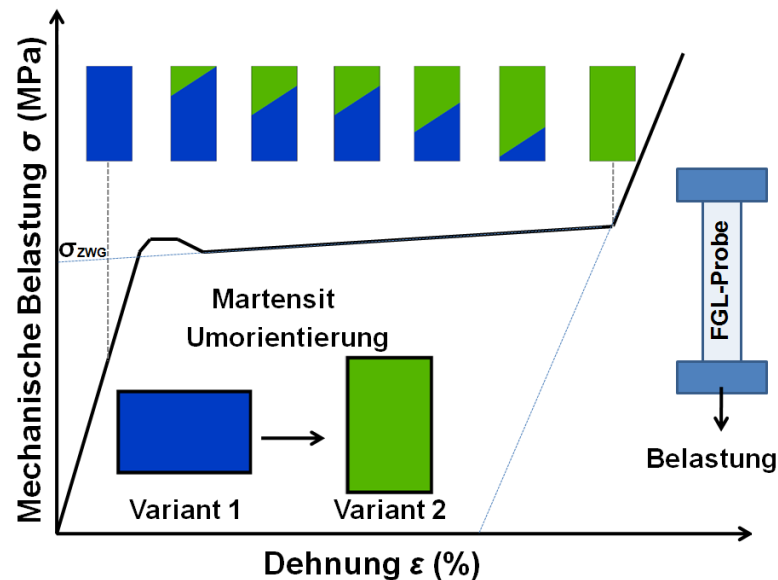
Kommt es zu einer mechanischen Belastung unterhalb der Martensitendtemperatur  $T_{Mf}$ , dann verläuft die Dehnung vollständig nur in der martensitischen Phase. Übersteigt die angelegte mechanische Belastung einen kritischen Wert, kommt es zu einer Umorientierung der martensitischen Varianten, mit einer Ausrichtung der längeren Kristallachsen in Zugrichtung. Diese Eigenschaft der FGL, sich durch Umorientierung der Varianten quasi-plastisch auszudehnen, wird als Pseudoplastizität (Superplastizität) bezeichnet.

Das pseudoplastische Verhalten ist am Beispiel einer einkristallinen Probe mit der tetragonalen martensitischen Kristallstruktur schematisch in Abb. 2.4 dargestellt [Liu09], [Pin12]. Am Anfang befindet sich die FGL in einem martensitischen Einvariantenzustand, bei dem alle kurzen Achsen entlang der längeren Probenkante ausgerichtet sind. Wird eine Zugspannung in Längsrichtung angelegt, so ist zunächst ein linearer Anstieg in der Spannung zu beobachten, der dem Elastizitätsmodul des Martensits entspricht. Ab einem kritischen Belastungswert, wird ein Teil der Gitterzellen umorientiert. Die Probe beginnt sich plastisch auszudehnen, was zur Entstehung eines Spannungsplateaus in der S-D-Charakteristik führt. Ein kleiner Spannungseinbruch vor dem Plateau deutet auf die Entstehung einer Zwillingsgrenze hin, die bereits umorientierte Variante von den nicht umorientierten trennt. Die mechanische Spannung, die für die Bewegung der Zwillingsgrenzen notwendig ist, wird als Zwillingsspannung benannt. Sie wird durch das Spannungsplateau definiert und durch  $\sigma_{ZWG}$  bezeichnet. Für die zur Umorientierung der Gitterzellen benötigte mechanische Energie  $E_{mech}$  gilt dann:

$$E_{mech} = \sigma_{ZWG} \cdot \varepsilon_0 \quad (2.2)$$

$\varepsilon_0$  entspricht dabei der plastischen Dehnung, die bei der Umorientierung der Gitterzelle entsteht. Sie ergibt sich aus dem Unterschied zwischen kurzer und langer Kristallachse im Martensit. Nach vollständiger Umorientie-

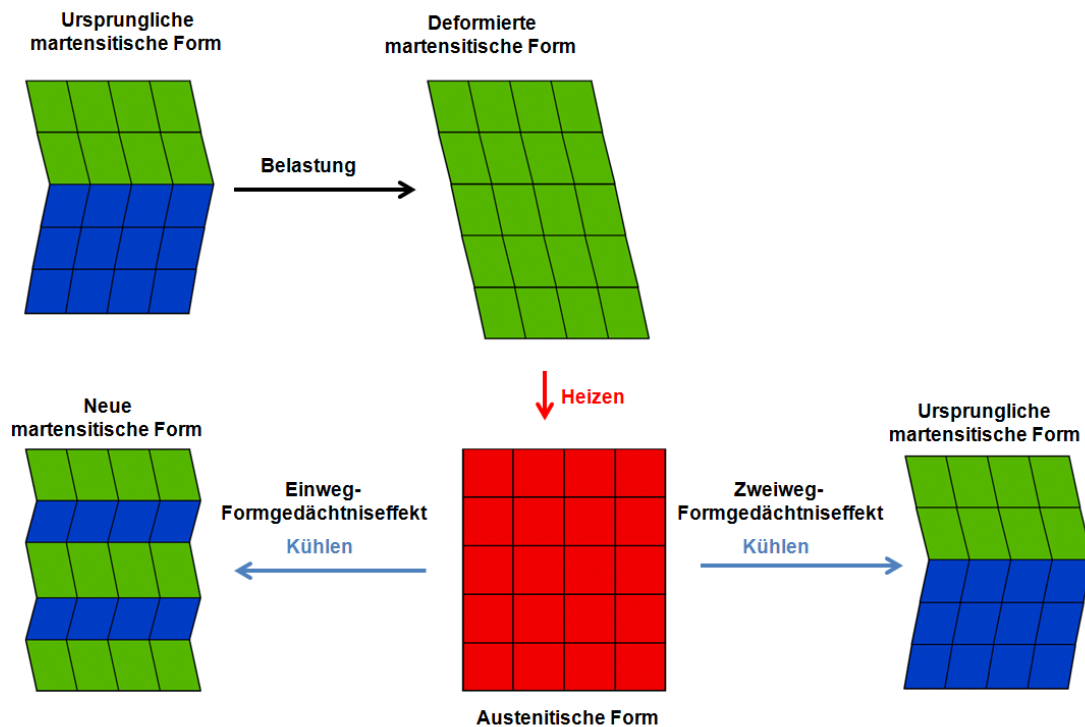
rung der Kristallstruktur steigt die Spannung wieder linear. Verschwindet die angelegte Spannung, bleibt die plastische Dehnung im Vergleich zum pseudoelastischen Effekt jedoch erhalten.



**Abbildung 2.4:** Dehnungsverlauf bei der spannungsinduzierten Umorientierung der martensitischen Varianten am Beispiel einer einkristallinen Probe mit tetragonaler martensitischer Kristallstruktur. Die Umorientierung kommt zu Stande, wenn die angelegte Zugspannung höher als die Zwillingsspannung ist. Die Umorientierung verläuft durch die Bewegung der Zwillingsgrenze, die zwei Varianten voneinander trennt. Die plastische Dehnung ergibt sich aus dem Längenunterschied zwischen den Gitterachsen der martensitischen Kristallstruktur. Bei den blau markierten Varianten sind die kurzen Kristallachsen in die Zugrichtung ausgerichtet. In den umorientierten Varianten, die hier grün markiert sind, werden die längeren Kristallachsen in die Zugrichtung ausgerichtet.

Nach der plastischen Ausdehnung in der martensitischen Phase kann die FGL durch Heizen wieder in die ursprüngliche austenitische Form gebracht werden [Ots98]. Diese Formwiederherstellung wird als thermischer Einweg-Effekt bezeichnet. Er wird schematisch im linken Teil der Abb. 2.5 dargestellt. Er gestattet nur eine Formwiederherstellung in der austenitischen Phase. Erneutes Abkühlen bewirkt eine intrinsische Gitteränderung vom Austenit zum verzwillingten Martensit. Die kalte ursprüngliche entzwilligte Form in der martensitischen Phase kann dabei nicht wieder

hergestellt werden. Um den Einweg-Effekt in der Aktorik einzusetzen, muss die FGL in der martensitischen Phase mit Hilfe von Rückstellelementen in ihre ursprüngliche Form zurückgebracht werden.



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung des Formgedächtniseffekts. Im linken Teil wird der Einweg- Effekt gezeigt. In diesem Fall kann nur die austenitische Form (heiße Form) wieder hergestellt werden. Im rechten Teil wird der Zweiweg-Effekt gezeigt. In diesem Fall können zwei unterschiedliche Formen eingeprägt werden: eine in der martensitischen Phase (kalte Form) und eine in der austenitischen Phase (heiße Form). Die Einprägung der kalten Form wird durch ein Trainingsverfahren realisiert.

Bei manchen FGL ist es jedoch möglich, zwei Formen einzuprägen: eine bei höheren Temperaturen im Austenit und eine bei niedrigeren Temperaturen im Martensit. Zur Prägung einer Form in der martensitischen Phase ist ein thermo-mechanischer Behandlungszyklus notwendig [Ots98]. Durch zyklisches Training werden Spannungsfelder im Material erzeugt, die die Bildung von bevorzugten martensitischen Varianten beim Abkühlen fördern [Ots98]. Damit wird es möglich, abhängig von der Phase und Temperatur

zwei unterschiedliche Formen anzunehmen. Dieser Effekt wird als thermischer Zweiweg-Effekt bezeichnet. Er ist schematisch im rechten Teil der Abb. 2.5 dargestellt. Bei der Abkühlung kann die FGL ihre ursprüngliche Form nur dann wieder annehmen, wenn die äußeren entgegenwirkenden Kräfte kleiner als die internen elastischen Kräfte sind. Aus diesem Grund kann die FGL beim Abkühlen nur so viel Arbeit verrichten, wie das interne Spannungsfeld ermöglicht.

## 2.2 Magnetischer Formgedächtniseffekt

Im Vergleich zum klassischen Formgedächtniseffekt, bei dem die Formänderung durch den Übergang zwischen der austenitischen und martensitischen Phase erzeugt wird, wird die Form beim magnetischen Formgedächtniseffekt (MSM-Effekt) durch eine magnetisch induzierte Reorientierung (MIR) der Kristallstruktur in der martensitischen Phase verändert. Die MIR verläuft durch eine kollektive diffusionslose Bewegung der Zwillingsgrenzen [Ull96], [Hec00], [Soz02], [Lik00], [Lik04]. Sie kann mit Frequenzen bis zu 250 Hz erzeugt werden, womit sie deutlich schneller verläuft als die thermisch induzierte martensitische Phasenumwandlung [Aal10]. Auf Grund der niedrigen Symmetrie der martensitischen Kristallstruktur führt ihre Umorientierung zur Änderung in den Probenabmessungen. Die bei der MIR maximal erzeugbare Dehnung wird durch den Unterschied zwischen den Gitterkonstanten der martensitischen Kristallstruktur bestimmt. Abhängig von der Richtung und Stärke des angelegten magnetischen Feldes können MSM-Materialien unterschiedliche Formen annehmen, die nach dem Ausschalten des Feldes erhalten bleiben.

Der MSM-Effekt wird bei den ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen mit einer starken magnetischen Anisotropie beobachtet [Tic99], [Str03]. Die magnetische Anisotropie entspricht der Eigenschaft der ferromagnetischen Materialien, eine Vorzugsrichtung oder Vorzugsebene für die magnetischen Momente aufweisen zu können. In den kristallinen Körpern führt magnetische Anisotropie zur Kopplung der magnetischen Momente an eine der kristallographischen Achsen oder Ebenen. Aus diesem

Grund wird sie oft als magnetokristalline Anisotropie bezeichnet. Die entsprechenden Kristallachsen bzw. Kristallebenen werden als leichtmagnetisch bezeichnet. Die Kristallachsen und Ebenen, die senkrecht zu den magnetischen Momenten ausgerichtet sind, werden entsprechend als schwermagnetisch bezeichnet. Die Arbeit, die dabei benötigt wird, um die magnetischen Momente von der leichtmagnetischen Richtung in eine andere Richtung zu drehen, wird als magnetische Anisotropieenergie bezeichnet. Die physikalische Ursache der magnetokristallinen Anisotropie ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung [Enk02].

Damit die MIR erzeugt werden kann, muss die magnetische Anisotropieenergie  $E_{ma}$  hoch genug sein, um die für die Umorientierung der Kristallstruktur notwendige elastische Energie zu überschreiten.

$$E_{ma} \geq \Delta E_{el} = \varepsilon_0 * \sigma_{ZWG} \quad (2.3)$$

$\varepsilon_0 = (1-a/c)$  entspricht der martensitischen Verzerrung,  $\sigma_{ZWG}$  ist die kritische Spannung, die angelegt werden muss, um die Reorientierung der Kristallstruktur zu erzeugen (Zwillingsspannung). Wenn die elastische Energie höher als die maximale Anisotropieenergie ist, kann die Kristallstruktur nicht mehr magnetisch umorientiert werden. In diesem Fall führt Anlegen des magnetischen Feldes unabhängig von der Stärke und Richtung nur zur Rotation der magnetischen Momente. Die mechanische Spannung, bei der die MIR nicht mehr erzeugt werden kann, wird als Blockierspannung  $\sigma_{block}$  bezeichnet. Die höchste Blockierspannung, die bis jetzt in der Ni-Mn-Ga Legierung gemessen wurde, beträgt etwa 5 MPa [Kar06]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben, beträgt sie etwa 2,2 MPa. Deswegen ist es von großer Bedeutung, bei der Herstellung der MSM-Materialien eine möglichst kleine Zwillingspannung zu erreichen.

Die schematische Darstellung des MSM-Effekts ist in Abb. 2.6 am Beispiel der martensitischen modulierten tetragonalen Kristallstruktur einer stöchiometrischen Ni-Mn-Ga Legierung gezeigt [Liu09]. Die tetragonale Verzerrung beträgt hier etwa 6 %, entsprechend ist die durch die MIR erzeugte Dehnung auch auf 6 % begrenzt. Die magnetischen Momente sind mit ei-

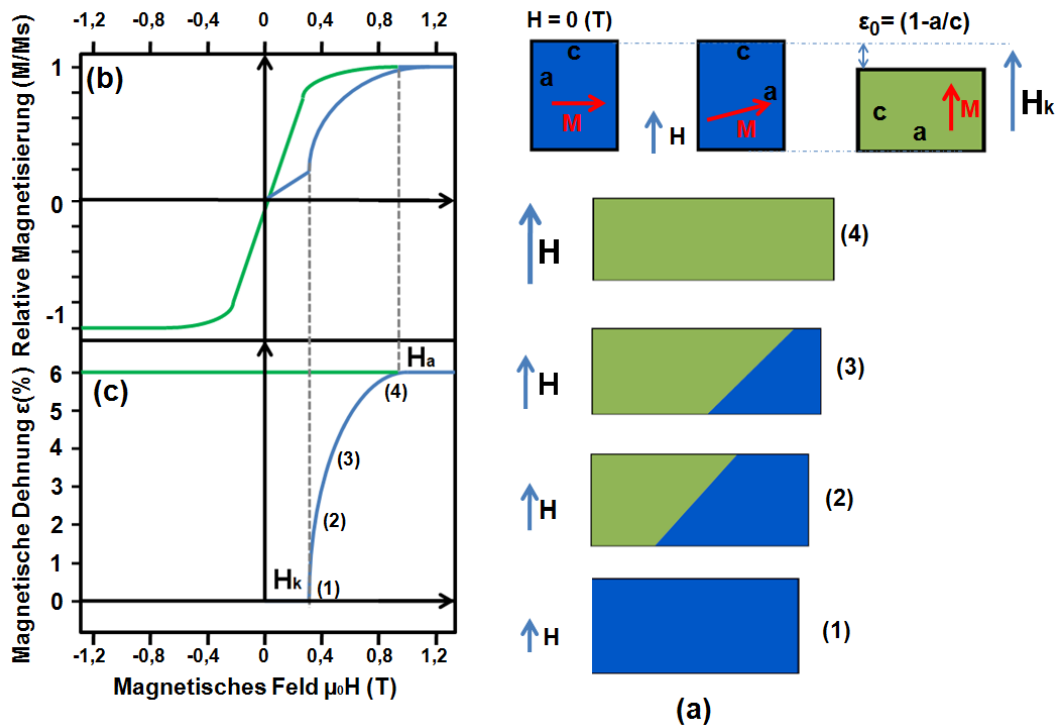
ner kristallographischen Richtung verbunden, die in diesem Fall parallel zur kurzen  $c$ -Achse liegt. Die langen  $a$ -Achsen, die senkrecht zu den magnetischen Momenten ausgerichtet sind, entsprechen den schwermagnetischen Achsen. Die Bereiche gleich ausgerichteter Kristallachsen stellen die martensitischen Varianten dar. Diese sind durch Zwillingsgrenzen getrennt und werden in Abb. 2.6 durch grüne und blaue Farben hervorgegeben.

Ausgangspunkt der dargestellten Ni-Mn-Ga Probe in Abb. 2.6a ist ein Einvariantenzustand. Das äußere magnetische Feld wird senkrecht zur längeren Probenkante angelegt und kontinuierlich erhöht. In den blaumarkierten Varianten, wo die leichtmagnetischen  $c$ -Achsen senkrecht zum Feld ausgerichtet sind, erzeugt die Felderhöhung eine leichte graduelle Rotation der magnetischen Momente.

Sie rotieren dabei zum Teil von der leichtmagnetischen Kristallachse in Feldrichtung. Eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente mit der Feldrichtung wird dabei durch die magnetische Anisotropie erschwert. Die Rotation der Magnetisierung führt zu einem leichten Anstieg in der Magnetisierungskennlinie, die in Abb. 2.6b durch eine blaue Linie dargestellt ist.

Auf Grund der unterschiedlich ausgerichteten magnetischen Momente zwischen den beiden Varianten, führt die Erhöhung der Feldstärke zum Anstieg der Differenz in der Zeemanenergie zwischen den beiden Varianten. Dieser Energieunterschied ( $\Delta E = \Delta M \cdot H$ ) stellt einen magnetischen Druck auf die Zwillingsgrenze dar [Lik04]. Ab einer bestimmten kritischen Feldstärke übersteigt der Unterschied in der Zeemanenergie die elastische Umorientierungsenergie (2.4).

$$E_{ma} \geq \Delta M \cdot H_k \geq \Delta E_{el} = \varepsilon_0 \cdot \sigma_{ZWG} \quad (2.4)$$



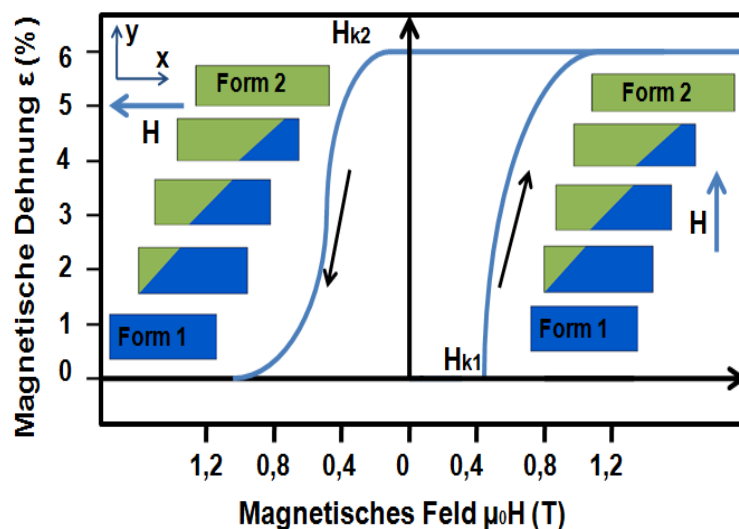
**Abbildung 2.6:** (a) Schematische Darstellung des MSM-Effekts am Beispiel der stöchiometrischen Ni-Mn-Ga-Legierung mit tetragonaler Kristallstruktur. Die magnetischen Momente sind in den jeweiligen Varianten durch Pfeile markiert. Bei kleineren Feldstärken kommt es zur leichten Rotation der magnetischen Momente. Bei höheren Feldstärken werden sie durch die MIR parallel zur Feldrichtung ausgerichtet. (b) MIR kann durch eine sprunghafte Veränderung in der Magnetisierungskennlinie erkannt werden. Die Umorientierung der Kristallstruktur führt gleichzeitig zu einer geometrischen Formänderung der Probe, die als globale Dehnung im Teil (c) dargestellt ist [Liu09].

In diesem Fall ist es energetisch günstiger, die Änderung in der Ausrichtung der magnetischen Momente durch eine Umorientierung der Kristallstruktur zu erzeugen, als durch weitere Rotation der magnetischen Momente selbst, was zur Entstehung des MIR-Effektes führt.

Die Umorientierung der Kristallstruktur in den blau markierten Varianten führt zu einer Veränderung in der globalen Dehnung und gleichzeitig zu einer signifikanten Erhöhung der Magnetisierung  $\Delta M$ , da sie in umorientierten Varianten parallel zur Feldrichtung ausgerichtet wird (Abb.2.6b,c).



Der Anteil der energetisch bevorzugten Varianten (grün markiert), wächst mit steigender Feldstärke auf Kosten der energetisch ungünstig ausgerichteten Varianten (blau markiert), bis die Probe vollständig in einem Einvariantenzustand vorliegt. Eine weitere Erhöhung des Feldes wird zu keiner Veränderung in der magnetischen Dehnung führen. Wird das Feld ausgeschaltet, bleibt die neue Form der Probe erhalten. Ein wiederholtes Anlegen des Feldes in die gleiche Richtung erzeugt keine MIR, da alle Varianten bereits umorientiert sind. Die Erhöhung des Feldes führt nur zum klassischen (fast linearen) Verlauf in der Magnetisierung, so wie in Abb. 2.6b durch die grüne Kennlinie gezeigt. Die Fläche zwischen den beiden Magnetisierungskennlinien entspricht der für die Umorientierung benötigten magnetischen Energie.



**Abbildung 2.7:** Die magnetische Dehnung, die durch MIR zu Stande kommt, wird als Funktion des magnetischen Feldes für zwei Feldrichtungen  $H_x$  und  $H_y$  dargestellt. Nach der vollständigen Umorientierung kann die MSM-Probe abhängig von der Feldrichtung zwei Formen wiederholbar annehmen.

Um die Probe im Magnetfeld wieder zusammenzuziehen, muss die Richtung des magnetischen Feldes um  $90^\circ$  gedreht werden. Das Magnetfeld wird dabei in Längsrichtung der Ni-Mn-Ga Probe angelegt. Die Gitterzellen werden dabei so umorientiert, dass die kurzen leichtmagnetischen c-

Achsen entlang der Probe in die Feldrichtung ausgerichtet werden. Eine weitere Veränderung der Richtung des Feldes um  $90^\circ$  führt zur erneuten Ausdehnung. In Abb. 2.7 ist gezeigt, dass die MSM-Probe abhängig von der Feldrichtung zwei unterschiedliche Formen wiederholbar annehmen kann, die nach Ausschalten des Feldes jeweils erhalten bleiben.

Im Jahr 1996 konnte der MSM-Effekt erstmalig in einer einkristallinen Ni-Mn-Ga Legierung nachgewiesen werden. Bei einer Temperatur von 265 K wurde eine magnetisch induzierte Dehnung von 0,19 % gemessen [Ull96]. Seitdem stehen diese Materialien im Fokus der anwendungsorientierten Forschung. Die höchste bisher gemessene magnetische Dehnung in einer Ni-Mn-Ga Legierung beträgt etwa 12 % [Soz13]. Zur Gruppe der MSM-Materialien gehören noch weitere Legierungen wie Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Mn-Z (Z=Ga, In, Sn, Sb) und Co-Ni-Al [Jam98], [Kak00], [Wut01], [Pon08].

Um den MIR-Effekt (MSM-Effekt) zu zeigen, werden an das MSM-Material unabhängig von der Zusammensetzung folgende Anforderungen gestellt:

- 1) Das MSM-Material muss ferromagnetisch sein und eine hohe magnetische Anisotropie aufweisen.
- 2) Seine Kristallstruktur befindet sich in der martensitischen Phase mit einer niedrigen Zwillingspannung. Für die untersuchten Ni-Mn-Ga Legierungen soll sie kleiner als 2,2 MPa sein.
- 3) Die Curie-Temperatur und die Phasenumwandlungstemperaturen müssen möglichst hoch sein, damit die MSM Probe in der realen Umgebung eine martensitische Kristallstruktur aufweist und ferromagnetisch bleibt.
- 4) Um eine hohe magnetische Dehnung bei der MIR zu erreichen, muss die martensitische Verzerrung möglichst groß sein.
- 5) Die Sättigungsmagnetisierung muss möglichst hoch sein, um einen höheren Unterschied in der Zeemanenergie zwischen den zwei unterschiedlich ausgerichteten Varianten zu erreichen.

Bei manchen technischen Anwendungen ist es nicht immer möglich, zur Formänderung einer MSM-Probe das angelegte magnetische Feld zu rotie-

ren. Da die martensitische Kristallstruktur auch mechanisch umorientiert werden kann, erfolgt in diesem Fall die Rückstellung zum Anfangszustand durch Anlegen einer mechanischen Kraft und eine Rotation des magnetischen Feldes ist nicht mehr nötig. Die MSM-Probe wird dabei unter mechanischer Belastung in eine Richtung magnetisch gedehnt und nach dem Ausschalten des Feldes durch mechanische Umorientierung der Kristallstruktur in den Anfangszustand zurückgebracht. Als Rückstellelement kann beispielweise eine Feder oder ein konstantes Gewicht verwendet werden [Kre12]. Damit die MIR bei einer externen mechanischen Belastung erzeugt werden kann, muss die magnetische Anisotropieenergie höher sein als die mechanische Energie (Formel 2.5), die sich aus der Summe aus externer Spannung und Zwillingspannung ergibt.

$$E_{ma} \geq \epsilon_0 * \sigma_{ZWG} + \epsilon_0 * \sigma_{ext} \quad (2.5)$$

Es gibt aber zwei Möglichkeiten die magneto-mechanische Aktuierung einer MSM Probe zu erzeugen. Entweder erfolgt die Aktuierung durch die Veränderung der magnetischen Feldstärke unter einer konstanten mechanischen Belastung, die höher als die Zwillingspannung ist. Oder ein konstantes, ausreichend starkes magnetisches Feld wird entlang der Probe angelegt und die mechanische Belastung wird variiert. In dieser Arbeit wird bei der MSM-Aktuierung die erste Variante verwendet.

Neben dem magnetischen Formgedächtniseffekt zeigen die MSM-Legierungen zusätzlich auch einen thermischen Formgedächtniseffekt. Diese Eigenschaft führt zur Möglichkeit, die MSM-basierten Aktoren sowohl thermisch als auch magnetisch zu kontrollieren. Durch Kopplung der thermischen und magnetischen Eigenschaften der MSM-Legierungen können neuartige Aktorprinzipien entwickelt werden [Pin14]. Die Möglichkeit in den MSM-Legierungen bei der thermisch induzierten martensitischen Phasenumwandlung die an der Phasengrenze entstehende Dehnung und die Ausrichtung der Kristallstruktur im Martensit magnetisch zu beeinflussen, wird in diesem Fall als magneto-thermische Kopplung bezeichnet. Ein Aktorprinzip basierend auf der magneto-thermischen Kopplung der Ni-Mn-Ga Legierung wird im Kapitel 6 vorgestellt.

Die maximale magnetische Dehnung, die in der Ni-Mn-Ga Legierung durch den MIR-Effekt erzeugt werden kann, hängt von der martensitischen Mikrostruktur ab. Im folgenden Teil dieses Kapitels wird auf die unterschiedlichen Arten der Mikrostruktur von einkristallinen Ni-Mn-Ga Legierungen eingegangen.

## 2.3 Mikrostrukturelle Eigenschaften der Ni-Mn-Ga Systeme

In diesem Kapitel werden die häufigsten Arten der martensitischen Kristallstrukturmodulierung in Ni-Mn-Ga Legierungen beschrieben. Einer Übersicht über die Modulierungsarten und ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung folgt eine Beschreibung der vorkommenden Zwillingsstrukturen in Ni-Mn-Ga Legierungen.

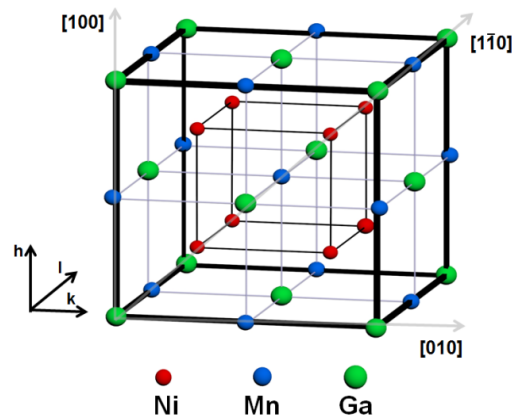
### 2.3.1 Ni-Mn-Ga Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der stöchiometrischen  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Legierung in der austenitischen Phase entspricht einer kubischen flächenzentrierten Heusler-Struktur, die als  $L_{21}$  eingeordnet wird [Web84], [Ove99]. Sie ist in Abb. 2.8 schematisch dargestellt. Bei Raumtemperatur beträgt die Länge der Kristallachse etwa  $0,5825 \text{ nm}$  [Ma00], [Bro02]. Fällt ihre Temperatur unter  $200 \text{ K}$ , wandelt die Kristallstruktur in eine martensitische Phase mit tetragonaler Struktur um. Die Längen der tetragonalen Gitterachsen sind entsprechend  $a=b=0,5925 \text{ nm}$  und  $c=0,5563 \text{ nm}$  [Ma00], [Bro02].

Bei nicht stöchiometrischen Ni-Mn-Ga Legierungen hängen Phasenumwandlungstemperatur, Modulierung und Form der martensitischen Kristallstruktur von der Zusammensetzung ab.

So steigt die Phasenumwandlungstemperatur von  $200 \text{ K}$  bei einer Ni-Konzentration von  $50 \%$  auf  $330 \text{ K}$ , bei einer Ni-Konzentration von  $55 \%$  [Vas03], [Kho05]. Eine weitere Erhöhung des Ni-Anteils führt zur Verschiebung der Umwandlungstemperatur über die Curie-Temperatur, so dass die

Phasenumwandlung in der paramagnetischen Phase stattfindet. Die Curie-Temperatur selbst ist schwach von der Ni-Konzentration abhängig, und zeigt einen leichten Abfall mit Erhöhung des Ni-Anteils [Liu09]. Eine Substitution von Ga- durch Mn-Atome führt ebenso zu einer Erhöhung der Umwandlungstemperatur. Auf der anderen Seite wird eine sinkende Umwandlungstemperatur beobachtet, wenn die Ni-Atome durch Ga-Atome ersetzt werden [Ent08]. Die Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur von der Zusammensetzung wird in [Ent08] zusammengefasst.

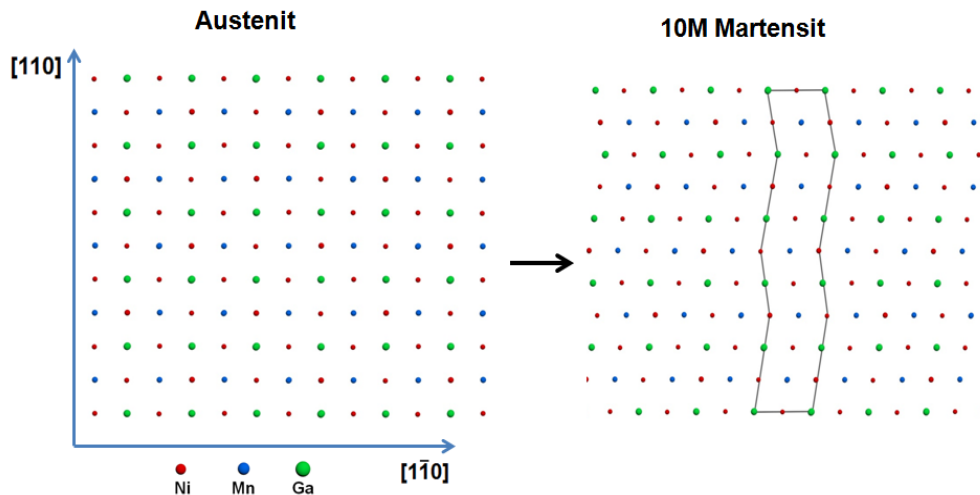


**Abbildung 2.8:** Der schematische Aufbau der Kristallstruktur der stöchiometrischen  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Legierung in der austenitischen Phase [Ayu99].

Abhängig von der Zusammensetzung können unterschiedliche Arten der martensitischen Phasenmodulierung vorkommen. In diesem Kapitel werden die drei häufigsten Modulierungsarten betrachtet. Sie werden entsprechend der bestehenden Literatur als fünf-lagig modulierter Martensit mit einer tetragonalen Struktur (10M), sieben-lagig modulierter Martensit mit einer orthorhombischen Struktur (14M) und nicht modulierter Martensit mit einer tetragonalen Struktur (NM) bezeichnet. Die Nummer deutet auf die Periodizität der Atomlagen in der Kristallstruktur hin.

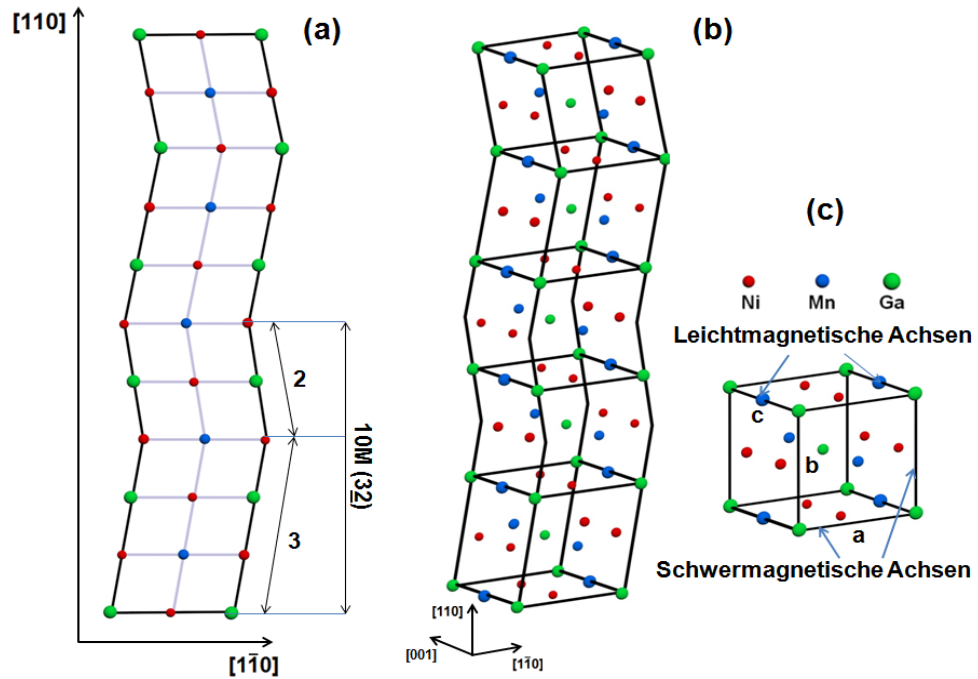
In der 10M Phase hat die Kristallstruktur eine Periodizität von fünf Atomlagen. Die Gitterkonstanten der tetragonalen Struktur haben dabei folgende Verhältnisse:  $a=b \neq c$  und  $c/a=0,94$  [Jia04], [Pon05]. Die durch Umorientie-

Die maximale Dehnung der martensitischen Varianten beträgt in diesem Fall etwa 6 %.

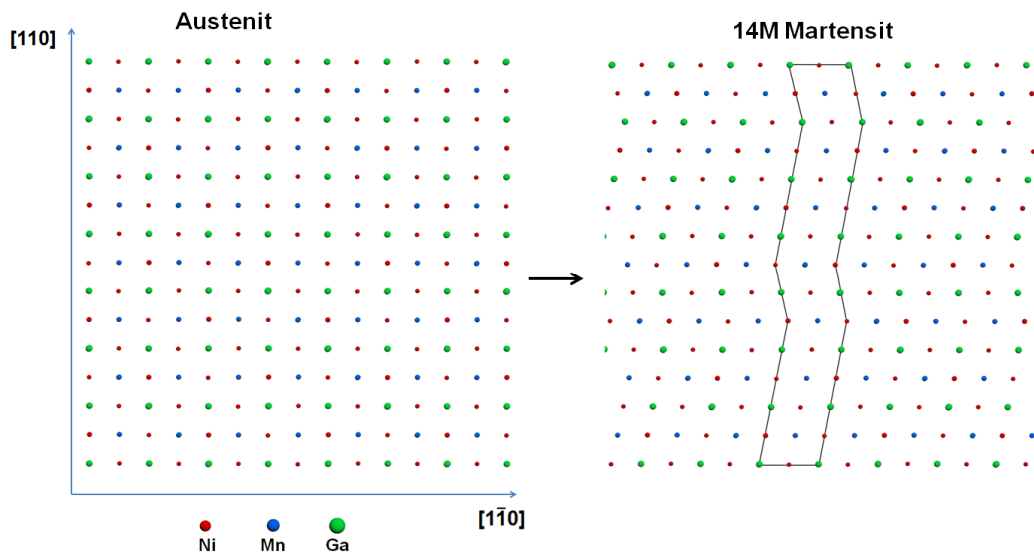


**Abbildung 2.9:** Schematische planare Darstellung des Überganges von der kubischen austenitischen Struktur zur tetragonalen martensitischen 10M Struktur. In der 10M Phase werden die Atomlagen in einer (32)-Stapelung angeordnet.

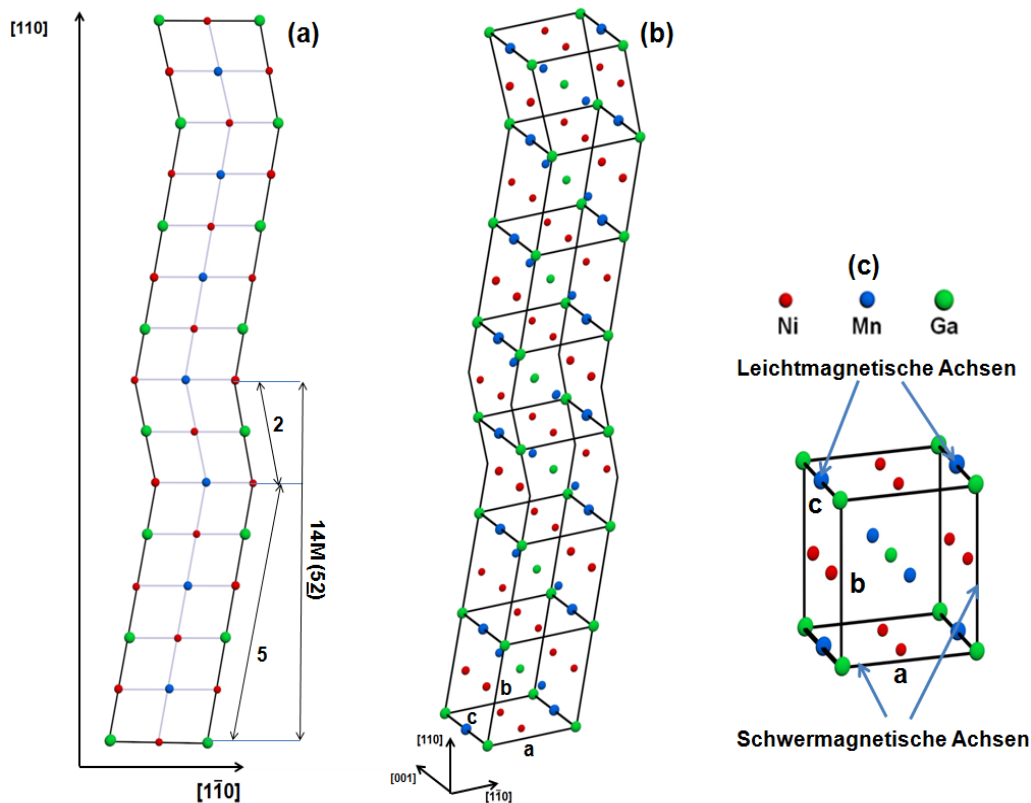
Die kurze Kristallachse  $c$  ist die leichtmagnetische Achse. Die Struktur wurde erstmals vom Webster in einer stöchiometrischen  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Legierung entdeckt [Web04]. Der schematische Aufbau der Kristallstruktur wird in Abb. 2.9 und 2.10 dargestellt. In diesem Fall sind die Atomlagen in einer (32)-Stapelung angeordnet, so dass drei Atomlagen in eine und zwei Atomlagen in die entgegengesetzte Richtung verschoben sind. Auf Grund der Periodizität der Stapelung von Atomebenen nach jeweils 5 Atomlagen wird diese Modulierungsart oft 5M genannt. Weil aber die erste und die fünfte Atomlagen doch nicht identisch sind, ist die richtige Bezeichnung 10M. Dieser Typ der Kristallstruktur wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten Ni-Mn-Ga Folien festgestellt, die mit der Top-Down Methode hergestellt worden waren. Die Herstellungsmethoden werden detailliert im nächsten Kapitel beschrieben.



**Abbildung 2.10:** Eine Reihe der Atomlagen, die eine volle Periode in der 10M Phase bilden wird in (a) planar und in (b) 3D darstellt (c) Die elementare Gitterzelle, die zur Beschreibung der 10M Phase verwendet wird.



**Abbildung 2.11:** Schematische planare Darstellung des Überganges von der kubischen austenitischen Struktur zur orthorhombischen martensitischen 14M Struktur. In der 14M Phase werden die Atomlagen in einer (5/2)-Stapelung angeordnet.



**Abbildung 2.12:** Eine Reihe der Atomlagen, die eine volle Periode in der 14M Phase bilden wird in (a) planar und in (b) 3D darstellt (c) Die elementare Gitterzelle, die zur Beschreibung der 14M Phase verwendet wird.

Die martensitische 14M Struktur wurde zuerst von Martynov und Kokorin entdeckt [Mar92]. Die Kristallstruktur in der 14M Phase ist orthorombisch mit folgenden Verhältnissen zwischen den Gitterkonstanten:  $a \neq b \neq c$ ,  $c/a = 0,89$  [Soz02]. Die kurze Kristallachse  $c$  ist die leichtmagnetische Achse, die  $a$  Achse entspricht der schwermagnetischen Achse und die  $b$  Achse ist die mittelmagnetische Achse. In diesem Fall werden fünf Atomlagen in eine und zwei Atomlagen in die entgegengesetzte Richtung verschoben. Die maximale Dehnung, die durch Umorientierung der martensitischen Varianten erzeugt werden kann, beträgt etwa 10 % [Soz02]. Der schematische Aufbau der Kristallstruktur ist in Abb. 2.11 und Abb. 2.12 dargestellt. Diese Art der Modulierung wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten Ni-Mn-



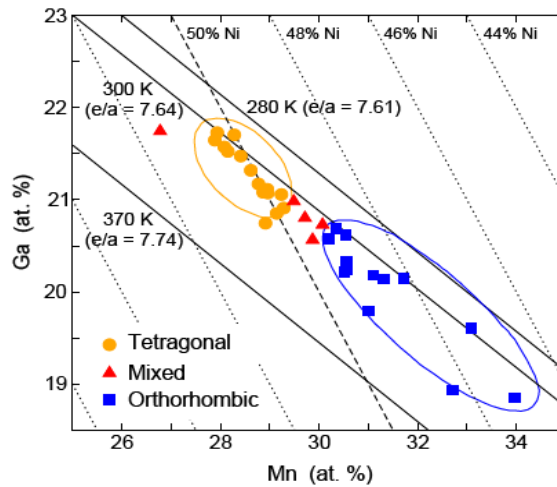
Ga Filmen beobachtet, die mit der Bottom-Up Methode hergestellt wurden.

In der nicht modulierten Phase zeigt die Kristallstruktur keine bestimmte Periodizität. Diese Modulierungsart wurde zuerst von Martynov und Kokorin entdeckt [Mar92]. Die Gitterzellen sind tetragonal mit dem Achsenverhältnis  $a=b \neq c$  und  $c/a=1,22$  [Pon05], [Jia04]. In diesem Fall ist die  $c$ -Achse schwermagnetisch, die  $a$ -Achsen sind leichtmagnetisch. Die höchste bisher experimentell erzeugte magnetische Dehnung beträgt etwa 12 % [Soz13]. Diese Modulierungsphase ist auf Grund der höchsten magnetischen Dehnung aus Sicht der technischen Anwendungen besonders interessant.

Die Abhängigkeit der martensitischen Kristallstruktur von der Zusammensetzung wird in Abb.2.13 dargestellt [Ent08]. Die Messergebnisse zeigen, dass die martensitische Kristallstruktur abhängig von den  $Ga$  und  $Mn$  Konzentrationen in der tetragonalen (10M), orthorhombischen (14M) oder gemischten Form existieren kann. So dominieren bei  $Mn$ -Konzentrationen von weniger als 29 % und  $Ga$ -Konzentrationen von höher als 21 % tetragonale Strukturen. Eine Erhöhung der  $Mn$ -Konzentration und eine Verringerung der  $Ga$ -Konzentration führt zum Anstieg der 14M-Phase, so dass zuerst beide Strukturen gleichzeitig vorkommen, dann wird nur die orthorhombische Struktur dominiert.

Die Valenzelektronenkonzentration steht im direkten Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung. Die Abhängigkeit wird durch die Beziehung (2.6) ausgedrückt [Che99]. Bei stöchiometrischen Legierungen beträgt die Valenzelektronenkonzentration etwa  $e/a=7,5$ . Eine Erhöhung der Valenzelektronenkonzentration führt zur Dominanz der nicht modulierten Phase, so dass ab einem Wert von  $e/a=7,71$  nur nicht modulierte Strukturen vorkommen [Lan04].

$$e / a = \frac{10 * C_{Ni} + 7 * C_{Mn} + 3C_{Ga}}{100\%} \quad (2.6)$$

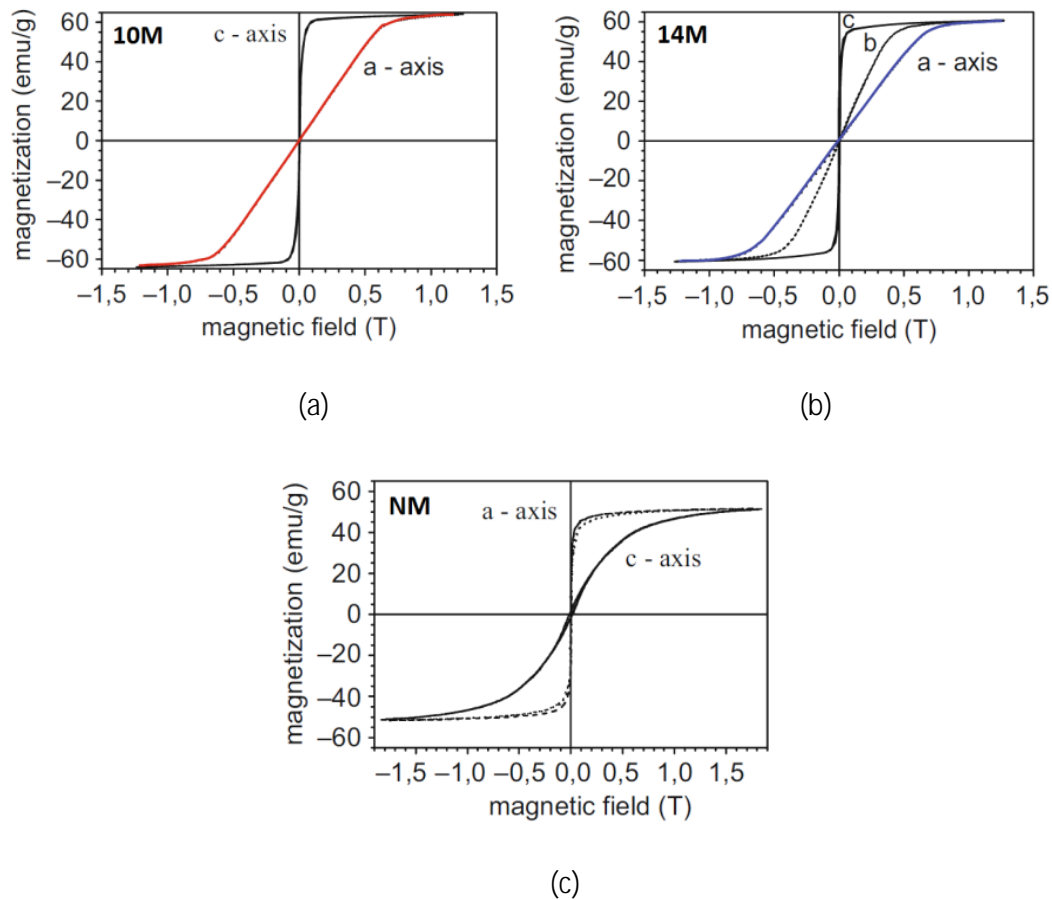


**Abbildung 2.13:** Abhängigkeit der martensitischen Phasenmodulierung von der Zusammensetzung [Ent08].

### 2.3.2 Magnetische Eigenschaften

Die Ni-Mn-Ga Legierungen zeigen unterhalb der Curie-Temperatur ausgeprägte ferromagnetische Eigenschaften. Ihre Curie-Temperatur ist kaum von der Zusammensetzung abhängig. Sie beträgt bei der stöchiometrischen Legierung  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  etwa 376 K [Web84]. Durch Neutronenbeugungsexperimente wurde festgestellt, dass die magnetischen Momente in Ni-Mn-Ga hauptsächlich durch Mn Atome getragen werden [Web84], [Bro02], [Bro99]. Die gesamte auf eine Elementarzelle bezogene Magnetisierung beträgt etwa  $4,03 \mu_B$ . Der Magnetisierungsanteil von Mn Atome ist dabei etwa eine Größenordnung höher als die der Ni Atome und etwa zwei Größenordnungen höher als die der Ga Atome. Deswegen spielen Mn Atome eine dominierende Rolle für das ferromagnetische Verhalten der Ni-Mn-Ga Legierung. In der reinen Form zeigt Mn dagegen antiferromagnetische Eigenschaften. Dies wird auf Grund der interatomaren Abstände erklärt. Die Abstände zwischen den einzelnen Mn Atomen in der Kristallstruktur der Ni-Mn-Ga Legierung sind höher als beim reinen Mn. D.h. mit der Erhöhung der interatomaren Abstände geht die magnetische Mn-Mn Wechselwirkung von der antiferromagnetischen zur ferromagnetischen Form über [Enk02].

Eine hohe magnetische Anisotropie, wie es bereits oben beschrieben wurde, ist eine wichtige Voraussetzung für die Erzeugung des MSM Effekts. In Ni-Mn-Ga wird sie hauptsächlich durch das Untergitter der Ni Atome erzeugt [Enk02]. In einkristallinem Ni zeigt der Magnetisierungsverlauf eine Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung. In der [111] Richtung erreicht die Magnetisierung ihre Sättigung bei kleineren Feldstärken im Vergleich zu den anderen Richtungen. Aus diesem Grund wird diese Richtung als leichtmagnetisch bezeichnet. In Ni-haltigen Legierungen kann die leichtmagnetische Richtung abhängig von der Zusammensetzung geändert werden. So werden bei den Ni-Mn-Ga Legierungen in der austenitischen Phase die leichtmagnetischen Achsen in {001} Richtungen ausgerichtet. Die magnetokristalline Anisotropie hängt dabei von der Phase, Temperatur und Zusammensetzung ab [Tic99], [Str03]. In der martensitischen Phase liegt die Anisotropiekonstante im Bereich von  $10^5 \text{ J/m}^3$ , somit ist sie um zwei Größenordnungen höher als in der austenitischen Phase. Die Veränderung der Anisotropiewerte wird dabei auf Grund der Gitterverzerrung der martensitischen Kristallstruktur erklärt [Tic99], [Str03]. In den 10M und 14M Phasen liegen die magnetischen Momente entlang den kurzen kristallographischen c-Achsen, die parallel zur [001] Richtung ausgerichtet sind. Sie entsprechen den leichtmagnetischen Achsen. Bei der NM Phase liegen die magnetischen Momente in der (a-a) Ebene senkrecht zur c-Achse (senkrecht zur [001] Richtung). In diesem Fall wird die ganze Ebene als leichtmagnetisch bezeichnet. In Abb. 2.14 werden Magnetisierungskennlinien für drei Modulierungsphasen 10M, 14M und NM in Abhängigkeit von der Feldstärke und der kristallographischen Richtung dargestellt [Liu09]. Aus den Graphen folgt, dass abhängig von der Modulierung der martensitischen Phase die Anisotropiekonstante unterschiedliche Werte annehmen kann. In der 10M Phase (Abb. 2.14a) ist die c-Achse leicht magnetisch, deswegen erreicht die Magnetisierung ihre Sättigung entlang der c-Achse in einem relativ schmalen Feldbereich. Der Magnetisierungsverlauf entlang der schwermagnetischen Achse zeigt dagegen einen gradualen annähernd linearen Charakter in einem breiten Feldbereich.



**Abbildung 2.14:** Magnetisierungskennlinien der Ni-Mn-Ga Proben mit unterschiedlicher Modulation (a) 10M, (b) 14M und (c) NM [Hec03].

Die Anisotropiekonstante kann durch die Fläche zwischen den beiden Magnetisierungskennlinien bestimmt werden. Sie entspricht der magnetischen Energie, die notwendig ist, um die Magnetisierung von der leichtmagnetischen c-Achse zur schwermagnetischen a-Achse zu drehen. Weil die a- und b-Achsen in der 10 M Phase einen fast gleichen Magnetisierungsverlauf zeigen, kann in diesem Fall nur eine uniaxiale Anisotropiekonstante  $K_c$  ( $K_c = K_{ac} \approx K_{bc}$ ) eingeführt werden. Die Anisotropiekonstante von den schwermagnetischen Achsen  $K_{ab}$  wird vernachlässigt, weil sie im Verhältnis deutlich kleiner als  $K_c$  sind ( $K_{ab}/K_c = 0,04$ ) [Söd05]. Typische Werte, die  $K_c$  in den 10 M Volumenkristallen bei Raumtemperatur erreichen kann, liegen im Bereich  $(1,2-2,0) \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ . Die Anisotropieenergie wird abhängig

von der Magnetisierungsrichtung durch die Relation (2.7) beschrieben [Söd05]:

$$E_{ma} = K_c \sin^2 \theta \quad (2.7)$$

$\theta$  entspricht dabei dem polaren Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und der c-Achse.

In der 14 M Phase existiert neben der leichtmagnetischen c-Achse und der schwermagnetischen a-Achse noch eine mittelmagnetische b-Achse [Str03], [Str04]. Der Magnetisierungsverlauf entlang dieser Achse wird in Abb. 2.14 durch eine schwarze Kennlinie dargestellt [Hec03]. Um die Anisotropieenergie in diesem Fall zu beschreiben, müssen dementsprechend zwei Anisotropiekonstanten bezüglich der leichtmagnetischen und mittelmagnetischen Achsen berücksichtigt werden. Sie werden als  $K_c$  und  $K_b$  bezeichnet. (Die Anisotropiekonstante bezüglich der schwermagnetischen a-Achse nimmt einen relativ kleinen Wert an, und kann in diesem Fall auch vernachlässigt werden). Die Anisotropieenergie wird dann durch die Relation (2.8) beschrieben:

$$E_{ma} = K_c \cos^2 \theta + K_b \sin^2 \theta \sin \phi \quad (2.8)$$

Für die Volumenkristalle mit der 14 M Phase beträgt  $K_c$  etwa  $-1,7 \cdot 10^5 \text{ J/m}^{-3}$  und  $K_b$  etwa  $-0,9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^{-3}$  [Str04]. Die Sättigungsmagnetisierung ist eine weitere Eigenschaft, die neben der magnetischen Anisotropie für die Erzeugung der MIR notwendig ist. Je höher die Sättigungsmagnetisierung ist, desto höher ist der Unterschied in der Zeemanenergie zwischen den benachbarten unterschiedlich ausgerichteten Varianten im extern angelegten magnetischen Feld. Durch diesen Energieunterschied wird ein magnetischer Druck auf die Zwillingsgrenze erzeugt, die diese Varianten voneinander trennt. D.h. je höher die Sättigungsmagnetisierung ist, desto höher ist dieser Druck bei gegebenem magnetischem Feld. Dementsprechend kann die Erhöhung in der Sättigungsmagnetisierung zur Verkleinerung des für die MIR benötigten magnetischen Feldes führen [Liu09].

### 2.3.3 Zwillingsgrenzen in Ni-Mn-Ga

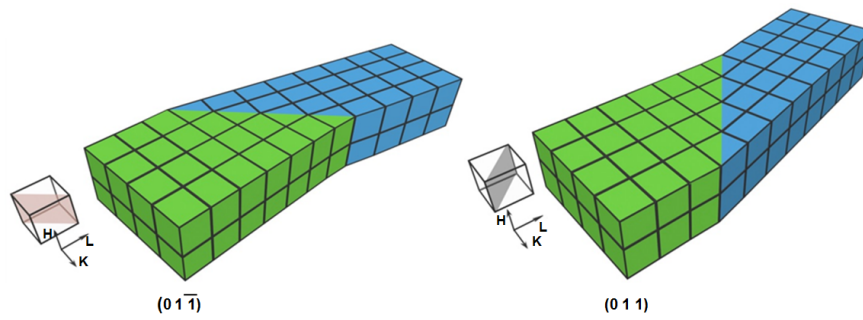
Die Zwillingsgrenzen bilden sich aus, um die mechanischen Spannungen in der martensitischen Kristallstruktur zu reduzieren. Die Zwillingsgrenzen entstehen bereits beim Kristallwachstum. Sie können aber auch gezielt mit einer bestimmten Ausrichtung, thermisch durch eine martensitische Phasenumwandlung unter einem Temperaturgradienten oder mechanisch durch eine von außen angelegte Spannung, erzeugt werden. Am Beispiel der tetragonalen martensitischen Kristallstruktur werden in Abb. 2.15 sechs möglichen Zwillingsgrenzen, die durch austenitische  $\{110\}$  Ebenen beschrieben werden, dargestellt [Liu04], [Pon05], [Kha91]. Auf Grund der höheren Symmetrie wird die kubische Einheitszelle des Austenits für die Darstellung der Zwillings Ebenen als Referenzsystem angenommen [Liu04].

Die Zwillingsgrenzen teilen die Kristallstruktur in zwei Varianten, bei denen die kurzen  $c$ -Achsen in unterschiedliche Richtungen ausgerichtet sind. Um die Gitterstruktur der beiden Varianten an der Zwillings Ebene anzupassen, muss eine Variante rotiert werden. Der Rotationswinkel ist dabei durch die tetragonale Verzerrung festgestellt:

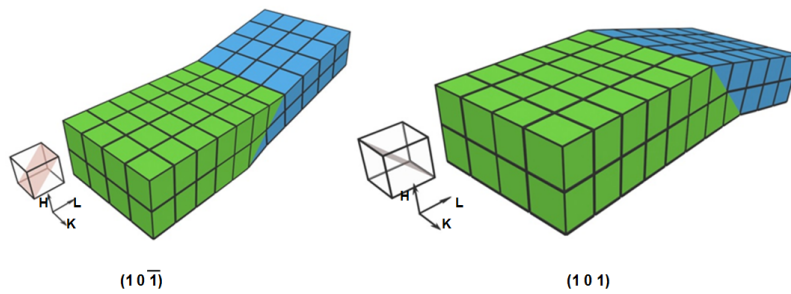
$$c/a = \tan(45^\circ - 2\alpha) \quad (2.9)$$

Die Zwillingsgrenzen werden anhand folgender Eigenschaften wie Zwillingsspannung, geometrische Abmessungen und Orientierung der Zwillings Ebene, charakterisiert. So werden die Zwillingsgrenzen mit einer besonders niedrigen Zwillingsspannung ( $\sigma_{ZWG} < 0,2 \text{ MPa}$ ) als Typ Zwei bezeichnet, die restlichen "normalen" Zwillingsgrenzen entsprechen dem Typ Eins [Str11], [Chu13], [Soz11].

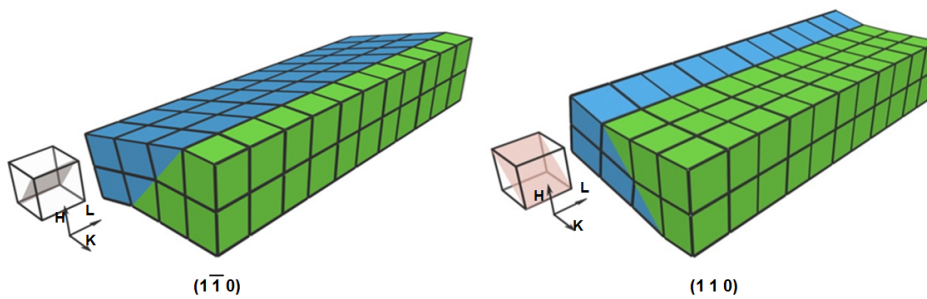
In dieser Arbeit werden die Zwillingsgrenzen bezüglich der Orientierung der Zwillings Ebene als diagonal Abb. 2.15a, senkrecht Abb. 2.15b und parallel Abb. 2.15c, bezeichnet. Im vierten Kapitel wird gezeigt, wie jede der oben dargestellten Ausrichtungen der Zwillingsgrenzen in 10M Ni-Mn-Ga Folien gezielt erzeugt werden kann.



(a) Diagonale Zwillingsgrenzen



(b) Senkrechte Zwillingsgrenzen

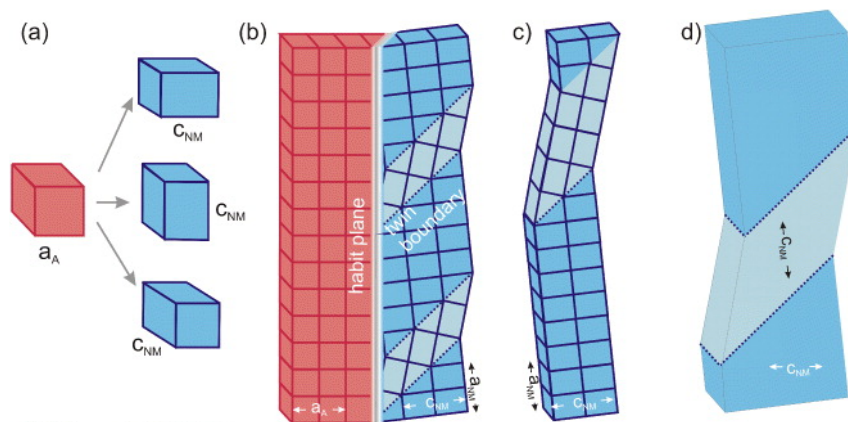


(c) Parallele Zwillingsgrenzen

**Abbildung 2.15:** Sechs Ausrichtungen der Zwillingsgrenzen einer einkristallinen Ni-Mn-Ga Legierung mit den tetragonalen Gitterzellen (a) diagonale, (b) senkrechte und (c) parallele Zwillingsgrenzen

## 2.4 Adaptiver Martensit

Das Konzept des adaptiven Martensits wurde erstmals von Kachaturyan eingeführt, um die Entstehung der fein verzwilligten martensitischen Struktur bei einer Phasenumwandlung zu beschreiben [Kha91]. Dabei wird angenommen, dass die elastische Energie zwischen Martensit und Austenit, die auf Grund der martensitischen Verzerrung entsteht, viel höher ist als die Zwillingsgrenzenenergie. Die martensitische Mikrostruktur, die sich bei der Phasenumwandlung durch unterschiedliche Ausrichtung der Varianten an der Phasengrenze ergibt, wird als adaptive martensitische Phase bezeichnet. Sie wird dabei so geformt, dass die Eigenwerte der Austenit-Martensit Dehnungsmatrix möglichst genau 1 entsprechen [Niem12]. D.h. die gesamte Dehnung entlang der Phasengrenze muss möglichst klein sein bzw. komplett verschwinden. Dies führt zum Abbau der elastischen Energie an der Phasengrenze, die elastische Energie wird also auf Kosten der Zwillingsgrenzenenergie kompensiert. In Abb. 2.16 wird die Entstehung und Entwicklung der adaptiven martensitischen Phase mit einer tetragonalen Kristallstruktur am Beispiel der Phasenumwandlung zwischen NM Martensit und Austenit schematisch gezeigt.



**Abbildung 2.16:** (a) Die Einheitszelle des kubischen Austenits wandelt in die Einheitszelle des tetragonalen Martensits um, die entlang drei Orientierungen ausgerichtet werden kann. (b) Austenit wird vom verzwilligten adaptiven Martensit durch die Phasengrenze getrennt, die auf Grund von Gitterdefekten und Versetzungen eine endliche Breite aufweist. (c) Die hohe Zwillingsgrenzendichte an der Phasengrenze führt zur Erhöhung der gesamten Zwillingsgrenzenenergie. Um dieser Erhöhung entgegen zu wirken,



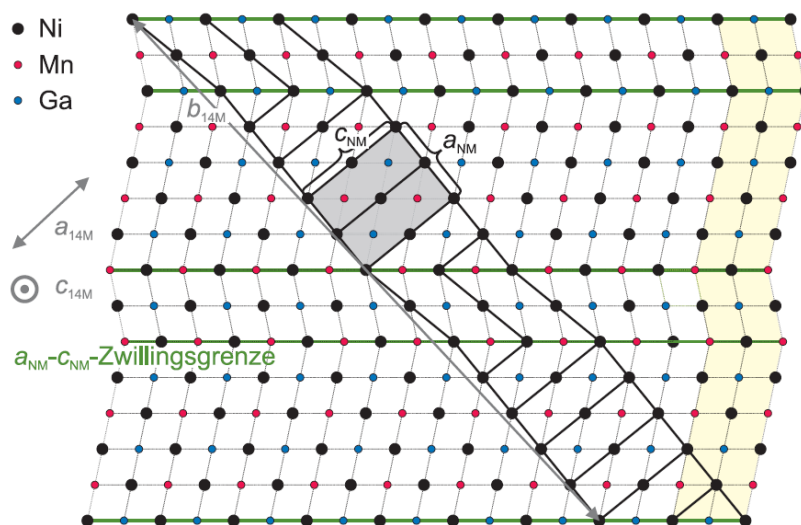
kommt es mit steigender Entfernung von der Phasengrenze zu Vereinigungen der Zwillingsgrenzen ( $d$ ) Die Breite der Varianten kann dabei von einigen Atomlagen bis zu einigen mm wachsen [Niem12], [Kau10].

Für die Ausrichtung der tetragonalen Gitterzellen gibt es drei Möglichkeiten sich auszurichten. Wenn keine Kraft von außen angelegt wird, sind alle drei Ausrichtungen energetisch identisch. Die Dehnung in der martensitischen Phase wird dabei durch die geometrischen Abmessungen der austenitischen Phase mit der Gitterkonstante  $a_A$  beschränkt. Auf Grund der Volumenerhaltung und der diffusionslosen Phasentransformation muss die Anzahl der martensitischen und austenitischen Gitterzellen auf beiden Seiten der Phasengrenze identisch sein. Da die martensitischen Gitterkonstanten von den austenitischen abweichen, würde die Bildung einer einzigen martensitischen Variante zur Entstehung einer hohen mechanischen Spannung und damit einer hohen elastischen Energie führen. Richten sich die martensitischen Varianten jedoch abwechselnd mit den langen und kurzen Achsen entlang der Phasengrenze aus, so kann diese Spannung abgebaut werden [Niem12], [Kau10]. Die Zwillingsperiodizität wird dabei durch die Formel (2.10) beschrieben.

$$d_1/d_2 = (a_{NM}-a_A)/(a_A-C_{NM}) \quad (2.10)$$

Die Breite der einzelnen Varianten beschränkt sich dabei auf einige Gitterzellen und liegt somit im Nanometer-Bereich. Die Orientierung und die Schärfe der Phasengrenze auf atomarer Ebene kann durch Kristalldefekte wie Gitterversetzungen beeinflusst werden. Dies führt zur Verbeerung (Unschärfe) der Phasengrenze, die durch einen grauen Bereich in der Abbildung dargestellt ist. Auf der anderen Seite gilt je feiner die Zwillingsgrenzen und je größer ihre Dichte, desto höher ist die gesamte Zwillingsgrenzenenergie. Um diese zu minimieren, kommt es mit steigendem Abstand von der Phasengrenze zur Vereinigung und Vergrößerung einzelner Varianten. Ihre Breite wächst mit jedem Vereinigungsschritt, und kann somit mehrere hundert Mikrometer erreichen. Das Verhältnis der verschiedenen Varianten bleibt dabei mit der wachsenden Breite erhalten.

S. Kaufman hat in seiner Arbeit das Konzept des adaptiven Martensits übernommen, um die Bildung der 14M Phase auf Basis der NM Phase bei einer thermischen Phasenumwandlung am Beispiel eines epitaktisch gewachsenen Ni-Mn-Ga Filmes zu erklären [Kau10]. Ausgehend von den ermittelten Gitterkonstanten der martensitischen und austenitischen Phase wurde die Zwillingsperiode zu  $d_1/d_2 = (a_{NM}-a_A)/(a_A-c_{NM}) = 0.417$  bestimmt. Ein ähnlicher Wert ergibt sich, wenn in die Formel (2.10) Zwillingsperiodizität der 14M Phase eingesetzt wird ( $d_1/d_2 = 2/5 = 0,4$ ). Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die Gitterzellen der NM Phase in einer  $(5_2)$  Reihenfolge ausrichten, die der 14 M Struktur entspricht. D.h. Die 14M Phase besteht aus den Bausteinen der NM Phase, wie schematisch in Abb. 2.17 gezeigt.



**Abbildung 2.17:** Die adaptive Beschreibung der orthorhombischen 14 M- Elementarzelle zeigt die  $(5_2)_2$  Stapelung von NM-Atomlagen, die durch Zwillingsgrenzen miteinander verbunden sind. Die Elementarzelle des tetragonalen NM-Martensit ist grau hinterlegt, die NM Zwillingsgrenzen sind als grüne Linien dargestellt. Die Verschiebung der Atomlagen zueinander ist gelb gezeichnet [Kau10].

## 3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden grundlegende experimentelle Methoden dargestellt, die für die Herstellung, Strukturierung und Charakterisierung der zu untersuchenden Ni-Mn-Ga Proben verwendet werden.

Am Anfang des Kapitels wird auf die Herstellungsmethoden der Ni-Mn-Ga Folien und Filme eingegangen.

Im zweiten Abschnitt werden die Messanordnungen und Charakterisierungsmethoden von Ni-Mn-Ga Proben beschrieben. Folgende Eigenschaften werden dabei untersucht: Kristallstruktur, Oberflächentopographie, thermische, mechanische und magnetische Eigenschaften.

### 3.1 Herstellung

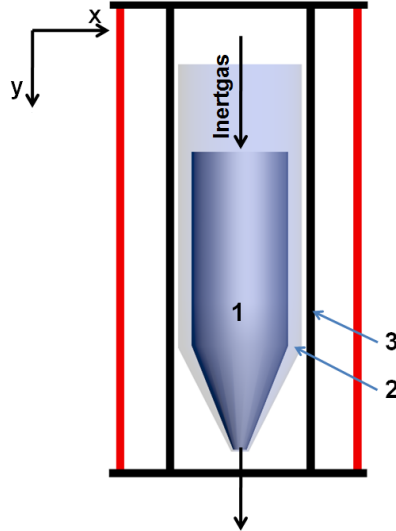
Bei der Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Ni-Mn-Ga Proben wurden zwei unterschiedliche Methoden eingesetzt, die entsprechend als Top-Down und Bottom-Up benannt werden. Bei der ersten Methode, die als Top-Down bezeichnet wird, werden dünne Ni-Mn-Ga Streifen, die in dieser Arbeit als Folien bezeichnet werden, aus Volumenkristallen geschnitten und danach auf die gewünschte Dicke poliert. Die minimale erreichbare Dicke der Folien, bei denen der MSM-Effekt nachgewiesen wurde, beträgt etwa  $40\ \mu\text{m}$  [Kohl09]. Die Dicke der in dieser Arbeit untersuchten Folien liegt im Bereich zwischen  $50$  und  $200\ \mu\text{m}$ .

Die andere Herstellungsmethode wird hier als Bottom-Up bezeichnet. Die Ni-Mn-Ga Proben werden dabei in der Form von dünnen Schichten durch eine Gasphasenabscheidung (magnetfeldunterstützte Kathodenzerstäubung) auf einem Substrat hergestellt. Diese Art von Proben wird im Folgenden als Ni-Mn-Ga Filme bezeichnet. Nach der Herstellung werden sie vom Substrat abgelöst und in der Streifenform nasschemisch strukturiert.

Um den MSM-Effekt zu zeigen, müssen die Ni-Mn-Ga Folien einkristallin sein, weil der MSM-Effekt hauptsächlich nur in einkristallinen ferromagnetischen Formgedächtnislegierungen nachgewiesen wurde. Bei den Polykristallen wird die Bewegung der Zwillingsgrenzen durch die Korngrenzen verhindert, was zu einer höheren Zwillingsspannung führt, die nicht mehr mit der magnetischen Energie überwunden werden kann.

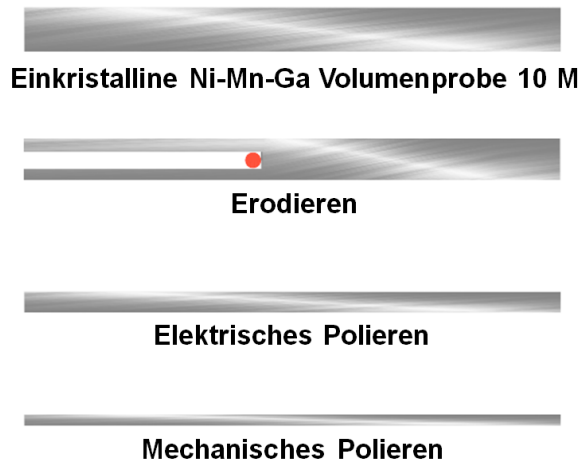
### 3.1.1 Herstellung der einkristallinen Ni-Mn-Ga Folien mit Top-Down Methode

Für die Herstellung einkristalliner Legierungen werden zwei Methoden verwendet, die als Bridgman und SLARE Methoden bezeichnet werden [Wil73]. Bei der Bridgman Methode wird eine polykristalline Legierung in einem konusförmigen Tiegel über ihre Schmelztemperatur erhitzt (Abb. 3.1). Der Heizvorgang verläuft in einem Ofen unter Edelgasatmosphäre. Die Ofentemperatur wird um 100 K höher als die Schmelztemperatur der zu verschmelzenden polykristallinen Legierung eingestellt. Nachdem die Legierung komplett geschmolzen ist, wird der Tiegel langsam mit der konusförmigen Spitze aus dem Ofen gezogen. Entlang des Tiegels entsteht ein Temperaturgradient. Die Kristallisation startet am kältesten Punkt in der Konusspitze und setzt sich bei der Verschiebung des Tiegels in die vertikale Richtung ( $y$ -Richtung) fort. Im zentralen Teil des Tiegels kann der Temperaturgradient nicht genau kontrolliert (eingestellt) werden, deswegen entstehen in diesem Teil unerwünschte Temperaturschwankungen, die zu einer größeren Defektdichte in der Kristallstruktur der Legierung führen können. Die Edelgasatmosphäre im Ofen vermindert die Reaktion zwischen dem Tiegel und der kristallisierenden Legierung. Nachdem die Probe vollständig aus dem Ofen gezogen ist, befindet sie sich in einem gemischten Zustand, bei dem ein Teil der Probe einkristallin, ein anderer polykristallin aufweist. Um den einkristallinen Anteil der Probe zu erhöhen, kann der ganze Vorgang in mehreren Zyklen durchgeführt werden. Eine detaillierte Information über die Bridgman Methode kann der Referenz [Wil73] entnommen werden.



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung der Bridgman Methode. Die zu schmelzende Legierung (1) wird in einen konusförmigen Tiegel eingebracht (2). Der Tiegel befindet sich in einem keramischen Zylinder (3), der mit einem Edelgas gefüllt wird. Der Heizvorgang verläuft in einem vertikal gebauten Ofen [Wil73].

Die SLARE Methode unterscheidet sich von der Bridgman Methode dadurch, dass sich die Legierung beim Schmelzen und bei der Kristallisation in einem flüssigen Medium befindet. Die Temperatur der Legierung wird dabei nicht durch die Verschiebung des Tiegels aus dem Ofen gesenkt, sondern durch Verringerungen der Ofentemperatur. Das flüssige Medium wird inert bezüglich der zu schmelzenden Legierung ausgewählt. Diese muss auch eine niedrigere Dichte und eine niedrigere Kristallisationstemperatur aufweisen. Im Vergleich zur Bridgman Wachstumsmethode, bietet die SLARE Methode eine Herstellungsmöglichkeit der Ni-Mn-Ga Proben mit einem höheren einkristallinen Anteil. Eine detaillierte Information über die SLARE Methode kann der Referenz [Mec05] entnommen werden.



**Abbildung 3.2:** Herstellung von einkristallinen Ni-Mn-Ga Folien aus einem Volumenkristall.

Um aus den einkristallinen Ni-Mn-Ga Volumenproben dünne Folien herzustellen, müssen folgende Schritte durchgeführt werden. Die Folien werden aus den Volumenkristallproben durch Erodieren oder Funckerosion in die [100] Richtung geschnitten (Abb. 3.2). Beim Schneiden bilden sich auf der Folienoberfläche diverse Defekte, die den MSM-Effekt verhindern können. Um diese Defekte zu beseitigen, wird die Folienoberfläche in einer Lösung von Ethanol und  $\text{HNO}_3$  elektrolytisch poliert.

**Tabelle 3.1:** Zusammenfassung aller in dieser Arbeit untersuchten Ni-Mn-Ga Folien.

Bezeichnung	Dicke ( $\mu\text{m}$ )	Länge (mm)	Breite (mm)	Herstellungsdatum
Ni-Mn-Ga-200a	200	15	3	2009
Ni-Mn-Ga-100b	100	15	3	2011
Ni-Mn-Ga-80b	80	15	3	2011
Ni-Mn-Ga-70b	70	15	3	2011

Ni-Mn-Ga-50b	50	15	3	2011
Ni-Mn-Ga-200c	200	12	2	2012
Ni-Mn-Ga-150c	150	12	2	2012
Ni-Mn-Ga-100c	100	12	2	2012
Ni-Mn-Ga-v1	3000	25	3	2012
Ni-Mn-Ga-v2	1000	6	3	2012

Die kleineren Defekte, die nach der elektrischen Politur verblieben sind, können zum Teil durch mechanisches Polieren weiter beseitigt werden. Die minimale Dicke der Ni-Mn-Ga Folien, bei denen der MSM-Effekt nachgewiesen wurde, beträgt etwa 30  $\mu\text{m}$ . Die Dicke der Folien, die in dieser Arbeit verwendet wurden, lag im Bereich zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$ . Alle hergestellten Proben, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.

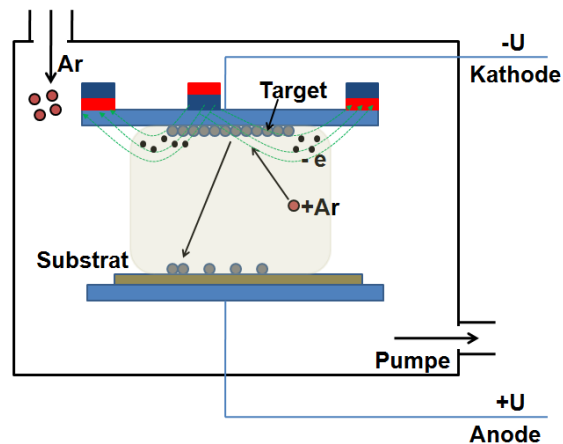
### 3.1.2 Herstellung der Ni-Mn-Ga Filme

Die einzelnen Atomlagen der Ni-Mn-Ga Legierung werden auf einem Substrat aus der Gasphase abgeschieden. Weil die Dicke der abzuscheidenden Schicht von einzelnen Atomlagen bis in den  $\mu\text{m}$ -Bereich wächst, wird diese Methode als Bottom-Up bezeichnet. Der schematische Aufbau einer Kathodenzerstäubungsanlage ist in Abb. 3.3 gezeigt. In einer geschlossenen Kammer mit Edelgasatmosphäre (Ar) wird das abzuscheidende Ni-Mn-Ga Legierungs-Target an einer Kupferkathode fixiert. Das Anlegen einer konstanten Hochspannung zwischen Kathode und Anodenring führt zur Ionisierung des Edelgases und Entstehung eines Plasmas. Die ionisierten Ar-Atome werden in Richtung Kathode beschleunigt und kollidieren mit der Oberfläche des auf der Kathode fixierten Targets. Ihre kinetische Energie kann abhängig von der angelegten Spannung zwischen 100 und 1000 eV

erreichen. Sie ist somit hoch genug, um die Bindungsenergie der Targetatome zu überschreiten und aus dem Targetmaterial rauszuschlagen. Die Anzahl der herausgeschlagenen Targetatome kann erhöht werden, indem in der Kammer ein radial gerichtetes magnetisches Feld, wie in Abb. 3.3 gezeigt, angelegt wird. Die bei der Ionisation freiwerdenden Elektronen werden durch die Lorenzkraft in spiralförmigen Bahnen zur Targetoberfläche geführt. Auf Grund des Überschusses der freiwerdenden Elektronen an der Targetoberfläche wird die Spannung zwischen Target und Anodenring erhöht, was zu einer Steigerung der Ionisationsrate des Ar-Gases und dementsprechend der Abtragung des Targets führt.

Die Targetatome, die nach dem Ionenbeschuss frei geworden sind, bewegen sich diffusiv durch die Kammer zum Substrat. Ihre kinetische Energie wird auf Grund der Kollisionen mit den Edelgasatomen ständig verändert. Die Abtragungsrate hängt vom Arbeitsdruck ab, der durch die Konzentration des Edelgases in der Kammer eingestellt werden kann. Mit Erhöhung des Arbeitsdrucks erhöht sich die Anzahl der freigesetzten Target-Atome, jedoch verringert sich dabei ihre effektive freie Weglänge. Aufgrund dessen bekommen ihre Bewegungen einen diffusiven Charakter, wodurch die Abscheidungsrate sinkt. Deswegen muss beim Schichtwachstum ein optimaler Arbeitsdruck eingestellt werden. Sobald die freigewordenen Targetatome das Substrat erreichen, kondensieren sie auf dessen Oberfläche. Um die kondensierten Atome möglichst homogen zu verteilen und ein epitaktisches Wachstum zu ermöglichen, wird das Substrat homogen beheizt und exzentrisch rotiert.





**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der magnetfeldunterstützten Kathodenzerstäubung. Durch Anlegen einer Hochspannung wird zwischen Anode und Target ein Plasma gezündet. Die Targetatome werden durch beschleunigte Ar-Ionen aus der Targetoberfläche gelöst und adsorbieren auf dem gegenüberliegenden Substrat.

Die in dieser Arbeit untersuchten Filme wurden am Leibniz-Institut für Festkörper -und Werkstoff-forschung (IFW) Dresden von Anja Backen hergestellt [Bac10].

Die Bezeichnungen und Dicken von diesen Ni-Mn-Ga Filmen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2:** Zusammenfassung aller in dieser Arbeit untersuchten Ni-Mn-Ga Filme.

Probenbezeichnung	Dicke ( $\mu\text{m}$ )
Ni-Mn-Ga-ab225	4-5
Ni-Mn-Ga-ab227	3-5

### 3.1.3 Strukturierung der Ni-Mn-Ga Filme

Um nach der Herstellung das Aktivverhalten der aufgewachsenen Filme zu untersuchen, müssen sie zuerst vom Substrat gelöst werden. Weil das Sub-

strat die Bewegung von Zwillingsgrenzen verhindert, ist die Bewegung der Ni-Mn-Ga Filme, solange sie ans Substrat gebunden sind, verhindert.

Um die Filme von der Substratoberfläche zu trennen, ohne dabei die Filmoberfläche zu beschädigen, muss entweder ein lösliches Substrat ausgewählt werden, oder eine Opferschicht zwischen Substrat und Filmoberfläche eingebracht werden. An das Substrat und die Opferschicht werden die gleichen Anforderungen gestellt. Sie müssen selektiv geätzt werden können, ohne dabei die Filmoberfläche zu beeinflussen, und ihre Kristallstruktur muss eine möglichst gleiche Gitterkonstante mit der aufgewachsenen Filmschicht aufweisen.

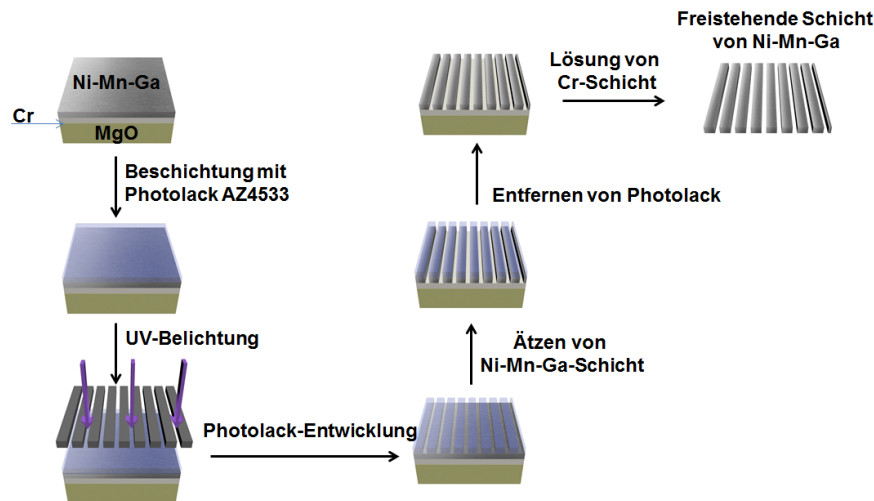
Als lösliches Substrat kann ein NaCl Kristall verwendet werden. Er hat eine relativ kleine Gitterverzerrung von etwa 3,2 % bezüglich der kubischen austenitischen Kristallstruktur von Ni-Mn-Ga [Eic09], [Tho09]. Dieses Substrat kann leicht im Wasser gelöst werden, ohne die Filmoberfläche zu beschädigen. Allerdings gibt es zwei Nachteile: Erstens zeigt sich bei der Erhitzung eine chemische Wechselwirkung zwischen Ni-Mn-Ga und NaCl, was durch eine starke Veränderung der Filmoberfläche erkannt werden kann [Eic09]. Der zweite Nachteil ist der Unterschied in der thermischen Ausdehnung bei NaCl und Ni-Mn-Ga. Es führt zur Entstehung von Spalten und Verbiegungen auf der Filmoberfläche. Deswegen war es bis jetzt nicht möglich, einkristalline Schichten auf dem NaCl Substrat aufwachsen zu lassen. Aus diesen zwei Gründen wurde auf den Einsatz von NaCl als Substrat in dieser Arbeit verzichtet. Das MgO Substrat, das für die Filmherstellung in dieser Arbeit verwendet wurde, zeigt dagegen eine kleinere Gitterverzerrung von 2,2 % bezüglich der kubischen Kristallstruktur von Ni<sub>2</sub>MnGa in der austenitischen Phase [Bac10]. Es hat auch eine vergleichbare thermische Ausdehnung. Der große Nachteil von diesem Substrat ist, dass es nicht selektiv geätzt werden kann. Deswegen muss in diesem Fall eine Opferschicht zwischen dem Substrat und dem Ni-Mn-Ga Film abgeschieden werden. Die Opferschicht muss dabei folgende Eigenschaften aufweisen: Sie muss epitaktisch aufwachsen, möglichst kleine Gitterverzerrung mit der darauf wachsenden Schicht und eine vergleichbare thermische Ausdeh-

nung aufweisen und selektiv abgelöst werden. Diesen Anforderungen entspricht eine einkristalline Cr Schicht, deren Gitterverzerrung bezüglich Ni-Mn-Ga im Bereich von 1,2 % liegt [Bac10]. Ein einkristallines Wachstum der Cr Schicht auf dem MgO Substrat ist auch möglich [Bac10].

Nach der Filmherstellung können die Cr-Schichten mit einer kommerziell erhältlichen Ätzlösung geätzt werden. Allerdings wird mit dieser Ätzlösung außer Cr auch Ni abgetragen. Deswegen wird die Dicke der Opferschicht von etwa 100 nm entsprechend ausgewählt, damit die Ni-Mn-Ga Schicht beim Cr-Ätzen möglichst unbeeinflusst bleibt. Weil das Ätzmittel die Cr-Schicht nur an der Seite erreichen kann, nimmt ein Ätzvorgang, um Ni-Mn-Ga Filme mit einer Abmessung von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  vom Substrat vollständig abzulösen, mehrere Stunden in Anspruch. Auch wird die Ni-Mn-Ga Filmoberfläche zum Teil angegriffen. Der abgelöste Film muss danach in die gewünschte Geometrie durch mechanisches Schneiden gebracht werden.

Allerdings kann die Strukturierung und der Ätzvorgang deutlich beschleunigt werden, wenn die gewünschte Geometrie schon beim Ätzen erzeugt wird. Dafür kann die Filmoberfläche mittels optischer Lithographie und nasschemischen Ätzens bis zu Cr-Schicht streifenweise durchgeätzt werden.

Somit entsteht die Möglichkeit für das Cr-Ätzmittel, die Cr-Schicht an mehreren Stellen anzugreifen und die Ni-Mn-Ga Filme in der Streifenform abzulösen. Der Prozess wird in der Abb. 3.4 gezeigt und nachfolgend das Ätzprotokoll beschrieben.



**Abbildung 3.4:** Die Strukturierung der Ni-Mn-Ga Filmschichten mittels optischer Lithographie und nasschemischem Ätzen.

Im ersten Schritt wird die Filmoberfläche mit dem Fotolack AZ 4533 beim 5000 U/min für 60 s per Spincoaten aufgebracht. Danach wird die beschichtete Probe für 5 min auf eine Temperatur von 95 °C erhitzt, um den Lack zu trocknen. Der Fotolack wird anschließend über eine streifenförmige Maske mit UV-Licht ( $200 \text{ mJ}/10,7 \text{ MW}/\text{cm}^2$ ) belichtet. Im nächsten Schritt wird der Fotolack in einer Lösung von 1:4 AZ400 und DI-Wasser 60 s lang entwickelt. An den nicht belichteten Stellen bleibt der Lack erhalten. Im anschließenden Ätzschritt wird eine Mischung aus Flußsäure, Salpetersäure und DI-Wasser verwendet. Die gemessene Ätzrate von Ni-Mn-Ga beträgt  $2 \text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ . Die Fotolackstreifen werden dabei deutlich langsamer angegriffen. Bevor die Probe aus dem Lösungsmittel entnommen werden darf, muss geprüft werden, ob die Probe an den belichteten Stellen komplett durchgeätzt ist. Bei einem wiederholten Eintauchen der Probe in die Ätzlösung könnte sich der Fotolack ablösen und die Filmoberfläche an unerwünschten Stellen angegriffen werden. Zuletzt wird die Probe in die Cr-Ätzlösung eingetaucht. Nachdem diese die Cr-Schicht komplett entfernt hat, liegt Ni-Mn-Ga Film in Form von freiliegenden Streifen vor.

## 3.2 Messanordnungen und Messtechniken

### 3.2.1 Thermische Charakterisierung: Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen

In diesem Abschnitt werden zwei Messmethoden vorgestellt, die für die Ermittlung der Phasenumwandlungstemperaturen in den Ni-Mn-Ga Proben verwendet werden. Die erste wird als dynamische Differenzkalorimetrie bezeichnet.

Die zweite Methode basiert auf der Messung des Widerstandes der Ni-Mn-Ga Probe in Abhängigkeit von der Temperatur.

#### 3.2.1.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (englische Abkürzung DSC) ist ein Messverfahren, das verwendet wird, um den Wärmefluss durch eine Probe beim Aufheizen, Abkühlen oder einem isothermen Prozess zu messen. Bei der DSC werden zwei verkapselte Behälter, einer mit der zu untersuchenden Probe und einer ohne Probe (Referenz) zusammen in einem Wärmebad dem gleichen Temperaturänderungsprogramm ausgesetzt. Wenn das Wärmebad erhitzt oder gekühlt wird, so fließt die Wärme durch Probe und Referenzbehälter, wo die Temperatur mit einem Temperaturfühler abgenommen wird. Der Wärmefluss durch den Probenbehälter ändert sich, wenn eine Phasenumwandlung zwischen Martensit und Austenit in der Probe stattfindet. Die Phasenumwandlung korreliert mit einer Änderung der freien Gibbs-Energie der Probe, die entweder in Form von Wärme in das Außensystem freigesetzt wird, oder von dem äußeren System entnommen wird. Durch die Änderung im Wärmefluss können damit Rückschlüsse auf die Umwandlungstemperaturen gezogen werden.

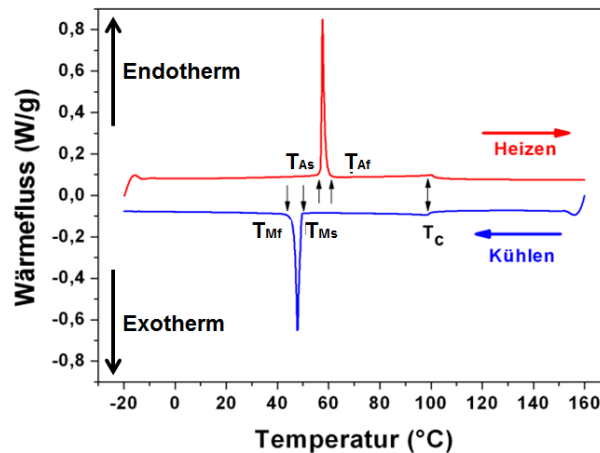


**Abbildung 3.5:** Das dynamische Differenzialkalorimeter von der Firma Netzsch.

Das Bild einer Anlage von der Firma Netzsch, mit der die DSC-Messungen durchgeführt wurden, ist in Abb. 3.5 gezeigt. Für die Messung wird die Temperaturrate auf 10 K/min eingestellt. Die Temperatur wird dabei im Bereich zwischen -20 und 160 °C variiert.

Das Ergebnis der DSC-Messung der Ni-Mn-Ga-100c Folie wird in Abb. 3.6 dargestellt. Die rote Wärmeflusskurve wird beim Heizen aufgenommen. Wenn die Temperatur des Wärmeflusses einen Wert von 60 °C erreicht hat, findet die Phasenumwandlung zwischen Martensit und Austenit statt. Die Wärme wird dabei von der Probe aufgenommen, was zur Entstehung einer endothermen spitzenförmigen Veränderung in der Wärmeflusskurve führt. Die Umwandlungstemperaturen, die aus dem Anfang und Ende der Messkurvenspitze ermittelt werden, sind in der Abb. 3.6 entsprechend als  $T_{As}$  (Austenit-Starttemperatur) und  $T_{Af}$  (Austenit-Endtemperatur) markiert. Beim weiteren Heizen, wenn die Temperatur des Wärmeflusses den Wert von 100 °C erreicht hat, wird eine kleinere endotherme stufenförmige Veränderung in der Wärmeflusskurve beobachtet. Sie kommt durch den Übergang vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand der Probe zustande. Die Temperatur, bei der dieser Übergang startet, wird als  $T_c$  (Curietemperatur) bezeichnet. Beim Kühlen finden die beiden Vorgänge wieder statt. Die Phasenumwandlungstemperaturen zwischen Austenit und Martensit, die entsprechend in Abb. 3.6 durch  $T_{Ms}$  und  $T_{Mf}$  bezeichnet sind, sind im Vergleich zu  $T_{As}$  und  $T_{Af}$  auf Grund der thermischen Hysterese zu

niedrigen Temperaturen verschoben. Die Wärme wird dabei von der Probe freigesetzt, was zur Entstehung einer exothermen spitzenförmigen Veränderung in der Wärmeflusskurve führt. Nach der DSC-Messung wurden folgende Werte ermittelt:  $T_{Ms} = 50\text{ °C}$ ,  $T_{Mf} = 48\text{ °C}$ ,  $T_{As} = 60\text{ °C}$  und  $T_{Af} = 62\text{ °C}$ .

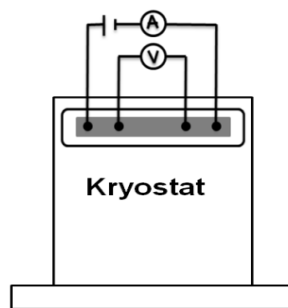


**Abbildung 3.6:** DSC-Messung der Ni-Mn-Ga-100c. Die Wärmeflusskurve wird beim Heizen durch eine rote Linie und beim Kühlen durch eine blaue Linie dargestellt. Auf Grund der Phasenumwandlung entstehen eine endotherme Reaktion beim Heizen und eine exotherme Reaktion beim Kühlen. Die beiden Reaktionen können anhand der spitzenförmigen Veränderungen in den Wärmeflusskurven erkannt werden.

### 3.2.1.2 Elektrische Widerstandsmessung in Abhängigkeit von der Temperatur

Die zweite Methode basiert auf der Messung des elektrischen Widerstandes der Ni-Mn-Ga Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Ausgehend von der Widerstandscharakteristik können Rückschlüsse auf die Umwandlungstemperaturen gezogen werden. Der schematische Aufbau der Versuchsanordnung ist in der Abb. 3.7 dargestellt. Die Probe wird an vier Stellen elektrisch kontaktiert. An die zwei äußeren Kontakten wird eine bestimmte Spannung angelegt, damit fließt ein Strom entlang der Probe. Mit den zwei inneren Kontakten wird der Spannungsabfall entlang der Probe gemessen und daraus der Widerstand errechnet. Diese Methode wird als Vier-Draht-Messmethode bezeichnet. Sie erlaubt eine genauere Messung

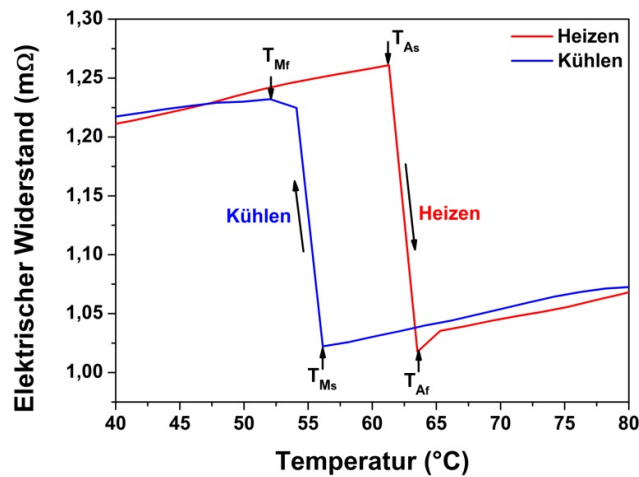
des elektrischen Widerstandes als eine direkte Widerstandsmessung nur an zwei Messpunkten entlang der Probe. Bei der Vier-Draht-Messmethode haben die Kontaktwiderstände keinen Einfluss auf die Messcharakteristik. Die an den vier Stellen kontaktierte Probe wird in einen Kryostaten der Firma CryoVac eingebaut. Um die Probe zu kühlen und tiefere Temperaturen bis zu  $-70\text{ °C}$  erreichen zu können, wird flüssiger Stickstoff verwendet. Die Messung wird in einem Temperaturbereich zwischen  $-70$  und  $200\text{ °C}$  durchgeführt.



**Abbildung 3.7:** Schematischer Messaufbau der Widerstandsmessung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Temperatur wird dabei schrittweise mit der Genauigkeit von  $0,2\text{ °C}$  pro min verändert. Diese Zeit ist ausreichend, damit der Widerstand bei der jeweiligen Temperatur ein Gleichgewicht erreichen kann. Die Temperatur wird mit einem Halbleitersensor gemessen. Das entsprechende Messergebnis ist in Abb. 3.8 dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen befindet sich die Probe im martensitischen multivarianten Zustand. Die angelegte Spannung erzeugt den Elektronenstrom entlang der Probe. Die Elektronen werden dabei an den Ionen der Kristallstruktur gestreut. In der martensitischen Phase können die tetragonalen Gitterzellen unterschiedlich zu einander ausgerichtet werden. Die unterschiedliche Ausrichtung der Gitterzellen erhöht die Streuung der Elektronen und führt zum höheren Widerstand der Probe im Martensit im Vergleich zum Austenit, wo die Kristallstruktur eine höhere Symmetrie hat und die Ionen durch die gleichen Abständen voneinander entfernt sind.





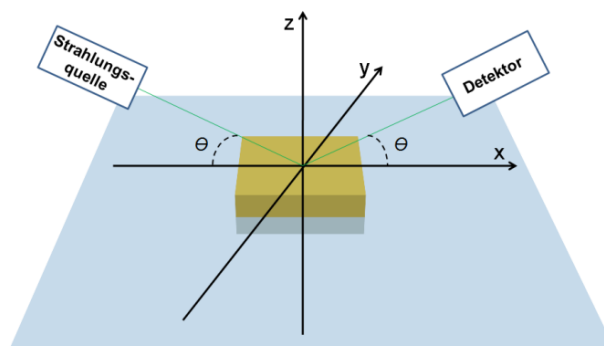
**Abbildung 3.8** : Widerstandscharakteristik in der Abhängigkeit von der Temperatur. Die Umwandlungstemperaturen können anhand der Veränderung im Widerstands-verlauf bestimmt werden. Sie werden entsprechend als  $T_{As}$ ,  $T_{Af}$  und  $T_{Ms}$ ,  $T_{Mf}$  bezeichnet.

Bei der Temperaturerhöhung wird eine für Metalle typische Widerstandserhöhung beobachtet. Wenn die Phasenumwandlungstemperatur erreicht ist, wandelt sich die Kristallstruktur von der tetragonalen zur kubischen Form um, was zur Verkleinerung der Elektronenstreuung und dementsprechend zur Verkleinerung des Widerstandes führt. D.h. die Austenitstarttemperatur kann an der Verkleinerung des Widerstandes erkannt werden. Je größer der umgewandelte Anteil der austenitischen Phase, desto kleiner wird der Widerstand. Ein lokales Minimum in der Widerstandscharakteristik ist erreicht, wenn die ganze Probe vollständig im Austenit umgewandelt ist und die Austenitendtemperatur erreicht ist. Die weitere Erhöhung der Temperatur führt zur Steigerung des Widerstandes. Wenn die Probe ausgehend vom Austenit wieder gekühlt wird, sinkt der Widerstand, bis die martensitische Phasenumwandlung stattfindet. Bei der martensitischen Phasenumwandlung zeigt die Widerstandscharakteristik einen Anstieg. Wenn die Probe vollständig zum Martensit umgewandelt ist, sinkt der Widerstand wieder. Wie bei der oben gezeigten DSC-Messung wird in diesem Fall auch eine thermische Hysterese beobachtet. Die Umwandlungstempe-

raturen, die Anhand der Widerstandskurve beim Heizen und Kühlen gemessen werden, zeigen einen Unterschied von etwa 6-8 °C.

### 3.2.3 Kristallstrukturanalyse: Röntgenbeugungs-Messungen

Informationen über die Phase und Ausrichtung der Kristallstruktur in den Ni-Mn-Ga Proben können durch die Röntgenbeugung ermittelt werden. Ausgehend von der Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung kann die Strukturanalyse durchgeführt werden. Die Röntgenuntersuchungen werden mit einer kommerziellen Anlage Philips Xpert durchgeführt. Im Spektrum der erzeugten Röntgenstrahlung dominiert der Anteil der  $\text{CuK}_{11}$  Linie mit der Wellenlänge von 1,54 Å.



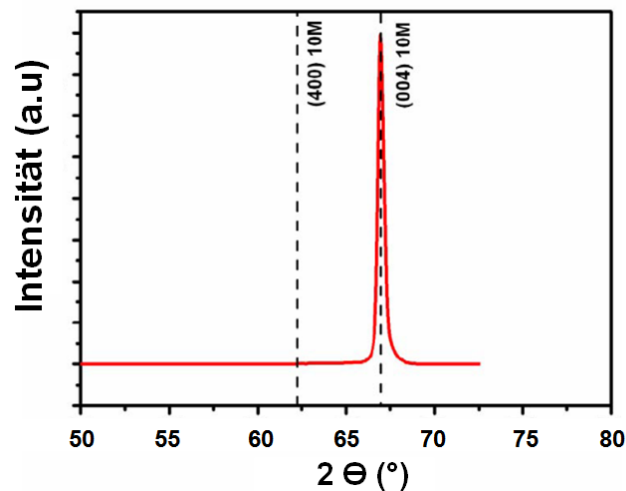
**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Anlage von Philips Xpert für die Röntgenmessungen.

Die zu untersuchende Probe wird im Zentrum der Anlage auf einem beweglichen Probentisch eingebaut. Die Strahlungsquelle ist auf der rechten Seite fixiert und bleibt während der Messung unbeweglich. Der Strahlungsdetektor kann um die Probe rotiert werden. Damit wird es möglich die reflektierte Strahlung bei unterschiedlichen Winkeln zu detektieren. Das Funktionsprinzip der Anlage wird schematisch in der Abb. 3.9 dargestellt. Bei der Messung wird der Detektor in einem Winkelbereich zwischen 20 und 80° mit einer Geschwindigkeit von 1° pro Minute. Der Winkel zwischen dem Detektor und der Quelle wird durch  $2\Theta$  bezeichnet. Wenn  $\Theta$  die Bragg-Bedingung erfüllt, die durch Formel (3.1) beschrieben wird, entsteht eine

konstruktive Interferenz zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl. Sie führt zur Entstehung der Intensitätsmaxima bei der detektierten ausfallenden Charakteristik.

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

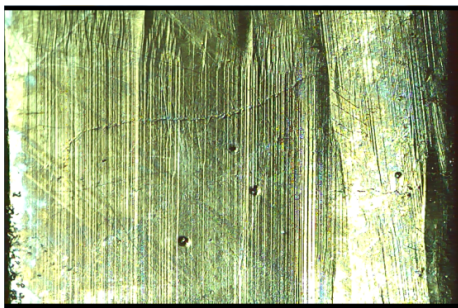
$\lambda$  steht für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  bedeutet der Abstand zwischen den Atomebenen in der Kristallstruktur. Diese Geometrie erlaubt eine Untersuchung der Atomebenen, die parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet sind. Um die Abstände und die Kristallstruktur in den unterschiedlich bezüglich der Probenoberfläche ausgerichteten Atomebenen zu untersuchen, muss die Probe auch um die eigene Achse rotiert werden. Bei polykristallinen Proben, in denen unterschiedlich ausgerichtete martensitische Varianten vorkommen, können die Intensitätsmaxima bei mehreren Winkeln beobachtet werden. Falls in der Intensitätscharakteristik nur ein Maximum beobachtet wird, so wie in der Abb. 3.10 gezeigt ist, kann man davon ausgehen, dass die Probe einkristallin ist und sich in einem Einvariantenzustand befindet.



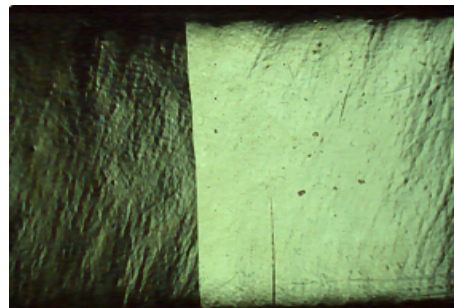
**Abbildung 3.10:** Messergebnis der Röntgenuntersuchung an einer einkristallinen Ni-Mn-Ga Folie. Die charakteristische Spitze entsteht, wenn der Winkel, unter dem die Röntgenstrahlen auf die Kristallstruktur der Folie einfallen, die Braggbedingung erfüllt. Die einzige gemessene Spitze entspricht einem Einvariantenzustand der martensitischen 10M Phase in (004)-Richtung.

### 3.2.4 Untersuchungsmethoden der Oberflächentopographie

Mesoskopische und makroskopische Zwillingsstrukturen, deren Abmessungen von einigen  $\mu\text{m}$  bis  $\text{mm}$  erreichen, können mit den Methoden der optischen Mikroskopie untersucht werden. Die Zwillingsstrukturen bilden auf der Probenoberfläche Unebenheiten, die zur Veränderung in der Lichtreflektion führen können. Die einzelnen Zwillingsgrenzen trennen martensitische Varianten, die auf Grund der verschiedenen Ausrichtung das einfallende Licht unterschiedlich reflektieren. In den optischen Mikroskopaufnahmen (Abb. 3.11a,b) können die Zwillingsgrenzen als Trennlinien zwischen helleren und dunkleren Bereichen erkannt werden.



(a)

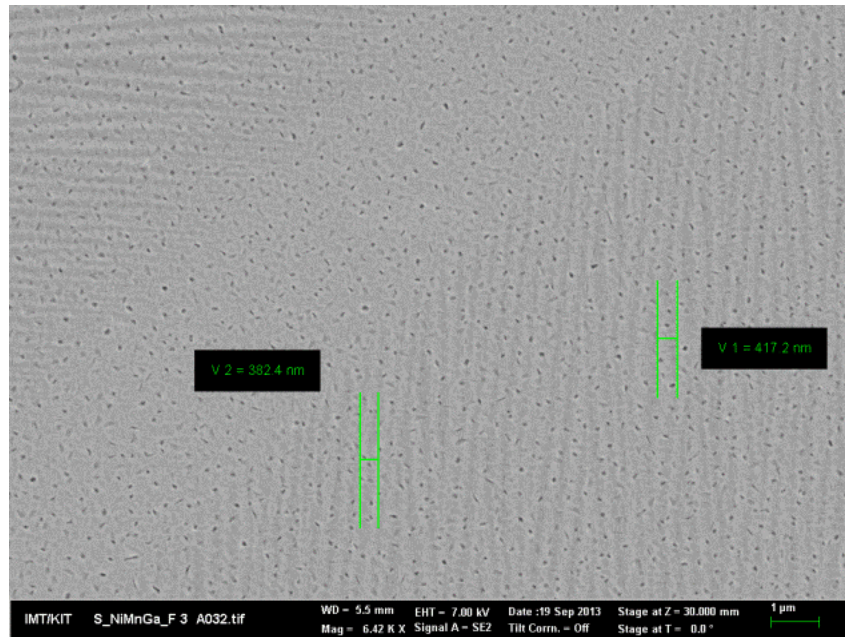


(b)

**Abbildung 3.11:** (a) Mehrere Zwillingsgrenzen können auf der Ni-Mn-Ga Folienoberfläche bei der optischen Analyse mit einer Keyence Kamera (Auflösung  $2,2 \mu\text{m}$  per Pixel) durch eine streifenartige Oberflächentopographie erkannt werden. (b) Auf der untersuchten Folienoberfläche wird nur eine Zwillingsgrenze beobachtet. Sie trennt zwei unterschiedlich ausgerichtete Varianten, die auf Grund der unterschiedlichen Reflexion (dunklerer und hellerer Bereich), erkannt werden können.

Die optischen Untersuchungen wurden mit einer hochauflösenden Hochgeschwindigkeitskamera der Firma Keyence durchgeführt. Die gewünschte Auflösung wird manuell eingestellt. Abhängig von der optischen Verstärkung kann sie von  $10 \mu\text{m}$  pro Pixel (50 fache optische Vergrößerung) bis  $1 \mu\text{m}$  pro Pixel (500 fachen optische Vergrößerung) variiert werden. In manchen Ni-Mn-Ga Proben (vor allem Filmen), können Zwillingsstrukturen vorkommen, deren Abmessungen in  $\text{nm}$  Bereich (Nanoskopische Zwillings-

grenzen) liegen und damit die Auflösung der optischen Mikroskopie deutlich unterschreiten und daher nicht mehr mit optischer Mikroskopie untersucht werden können. In diesem Fall wird die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet.



**Abbildung 3.12:** Oberflächentopographie eines Ni-Mn-Ga Filmes, die mit der REM Methode abgebildet wurde. Die Breite der einzelnen Varianten, die durch hellere und dunkere Bereiche dargestellt sind, beträgt einige hundert nm.

Die REM ist eine Art der Elektronenmikroskopie, bei der ein durch eine Glühemission erzeugter Elektronenstrahl über die abzubildende Probenoberfläche geführt (gerastert) wird und die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe zur Erzeugung eines Oberflächenprofils genutzt werden. In einem Fall können die einfallenden Elektronen elastisch von der Kristallstruktur der untersuchten Probe reflektiert werden, sie sind hochenergetisch und werden als gestreute Primärelektronen bezeichnet. In anderem Fall können sie weitere Elektronen aus der Kristallstruktur ausschlagen, die niedrige kinetische Energie aufweisen und als Sekundärelektronen bezeichnet werden. Weil Sekundärelektronen von oberen Atomlagen, die nur wenige nm tief sind, detektiert werden können, kann anhand ihres energie-

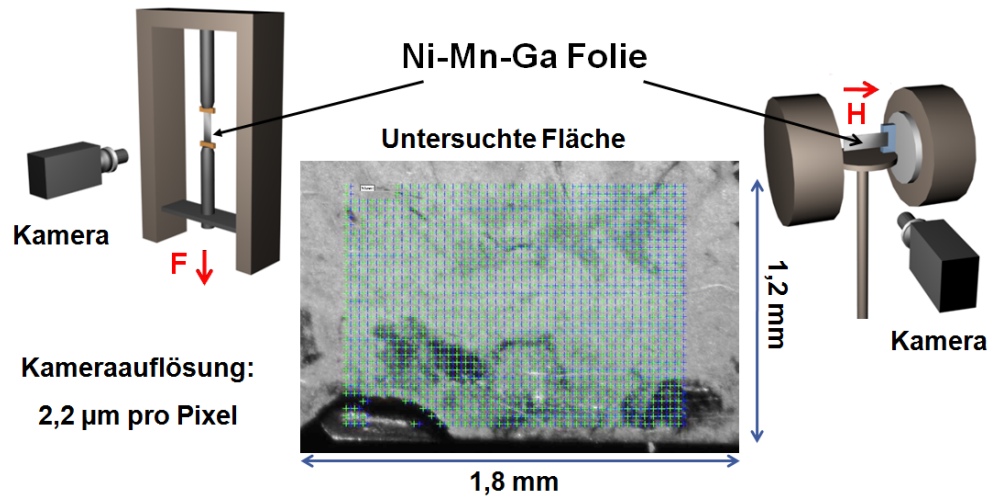
tischen Spektrums die Oberflächenstruktur mit der Genauigkeit von wenigen nm abgebildet werden. Ein typisches REM-Bild von einer Ni-Mn-Ga Filmoberfläche ist in der Abb. 3.12 dargestellt. Die unterschiedlich ausgerichteten Varianten können durch hellere und dunklere Streifen erkannt werden.

### 3.2.5 Digitale Bildkorrelation

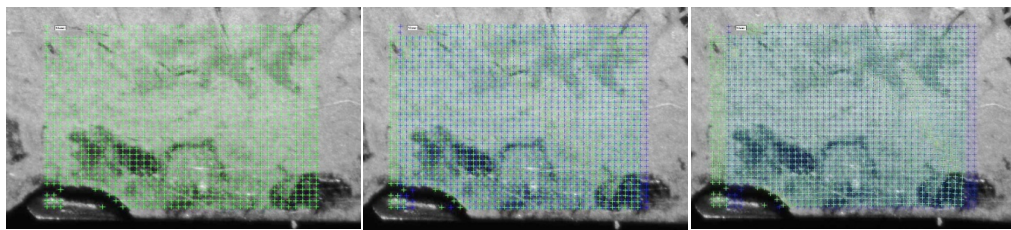
Die Veränderungen in der Kristallstruktur, die mit der Umorientierung der martensitischen Varianten oder mit der Umwandlung der Kristallstruktur verbunden sind, führen zur Entstehung der lokalen Dehnungen, die mit der optischen digitalen Bildkorrelationsmethode (DIC-Methode engl. „digital image correlation“) ausgewertet werden können. Für die optische Analyse wird eine CCD-Kamera der Firma Matrix Vision BlueFox mit der Auflösung  $2,2 \mu\text{m}/\text{pixel}$  verwendet. Der schematische Messaufbau ist in Abb. 3.13a gezeigt.

Die Kamera wird auf die zu untersuchende Probenoberfläche gerichtet. Die Probe wird dann entsprechend durch die mechanisch oder magnetisch erzeugte Umorientierung der martensitischen Varianten deformiert. In manchen Versuchen wird die Deformation thermisch durch die Phasenumwandlung erzeugt.

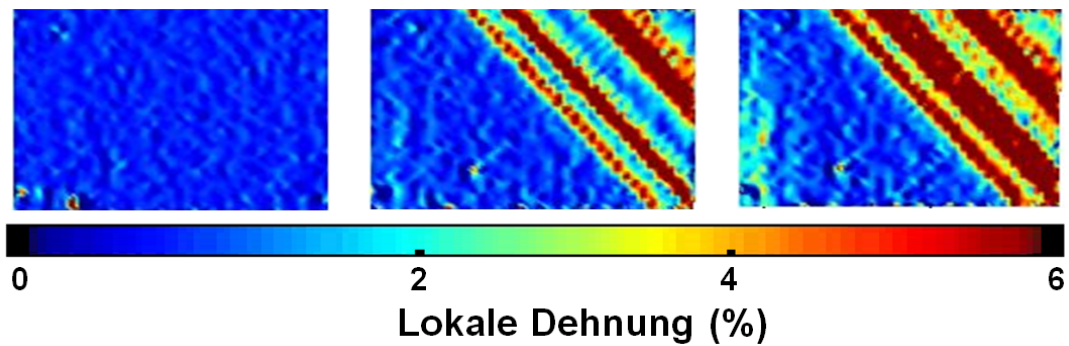
Um die mittlere lokale Dehnung auf der Probenoberfläche zu untersuchen, wird eine Reihe von Bildern während der Deformation aufgenommen. Durch die Beschichtung der Probenoberfläche mit einer Graphitschicht können unerwünschte Reflektionen vermieden werden. Bei den dünnen Proben, deren Abmessungen nur wenige  $\mu\text{m}$  betragen, so wie bei den



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 3.13:** (a) Schematische Darstellung der DIC Methode. Ein Teil der Probenoberfläche wird während der Deformation optisch aufgenommen. (b) Die Entwicklung der lokalen Dehnung kann anhand von aufgenommenen Bildern mit Matlab analysiert und ausgewertet werden. (c) Die Ergebnisse werden in der Form von farbigen Dehnungsprofilen gezeigt.

Ni-Mn-Ga Filmen, wird die Graphitschicht mit Isopropanol verdünnt, um den Einfluss der Beschichtung auf das Dehnungsverhalten zu minimieren. Nach der Messung werden die aufgenommenen Bilder mit einem Matlab Programm bearbeitet. Die Quellcode wurde von C. Eberl entwickelt [Ebe10].

Bei der Auswertung der Bilder wird auf das erste Bild ein Netz von Markern gesetzt, die mit bestimmten Pixeln verbunden sind. Die Position der Marker wird von Bild zu Bild verfolgt (Abb. 3.13b). Wenn auf der untersuchten Fläche eine lokale Dehnung auftritt, ändert sich der Abstand zwischen den einzelnen Markern.

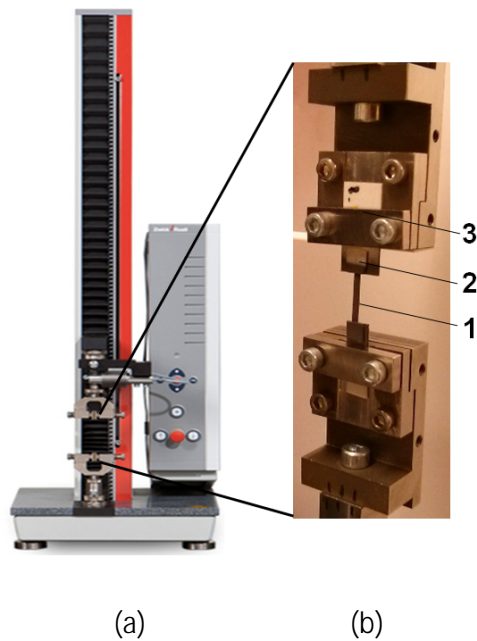
Diese Abstandsänderung wird vom Programm als lokale Dehnung ermittelt. Die lokale Dehnung wird in den entsprechenden durch Matlab berechneten Dehnungsprofilen farblich markiert. Die Messergebnisse werden nach der Auswertung mit Matlab als farbige Dehnungsprofile dargestellt, siehe Abb. 3.13c. Die gedehnten Probenbereiche werden hier entsprechend mit roter Farbe gezeigt. Ausgehend von der ermittelten lokalen Dehnung können Rückschlüsse auf die lokale mesoskopische Veränderung in der Kristallstruktur gezogen werden. Die zugrunde liegende Theorie der DIC-Methode ist in der Literatur [Sut86] beschrieben. Um die globale Dehnung, die über die ganze Probe gemittelt wird, zu messen, wird ein Ende der untersuchten Probe optisch verfolgt (Bei allen Messungen, wo die Deformation mechanisch, magnetisch oder thermisch erzeugt wurde, war nur ein Ende beweglich, das andere Ende war immer fixiert). Ausgehend von der Verschiebung seiner Position geteilt durch die Probenlänge wird die globale Dehnung ermittelt. Bei den zu schnell verlaufenden Deformationen, wo die Bildrate der CCD-Kamera von 15 Bildern pro Sekunde nicht mehr ausreicht, wird eine Hochgeschwindigkeitskamera der Firma Keyence eingesetzt.

### 3.2.6 Mechanische und Magnetische Charakterisierungen

Um die mechanischen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga Proben wie Zwillingspannung und plastische Dehnung, die durch eine Bewegung von Zwillingsgrenzen erzeugt wird, zu ermitteln, werden die Ni-Mn-Ga Proben mit einer



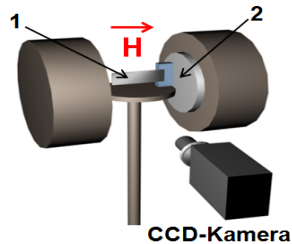
Zugprüfmaschine der Firma Zwick ausgedehnt. Weil die meisten untersuchten Proben Dicken im  $\mu\text{m}$  Bereich hatten, wurde in dieser Arbeit auf Durchführung der Druckmessungen verzichtet. Die Druckbelastung bei den kleinen Dicken würde zum Knicken der Probe führen. Die Zugmaschine verfügt über zwei Kraftaufnehmer mit den maximalen Belastungskräften von 5 N und 50 N. Die Zugmessungen werden dehnungskontrolliert mit den Dehnungsraten von 0,02 mm/min und 0,04 mm/min durchgeführt. Der Aufbau von Zugmaschine wird in der Abb. 3.14 gezeigt. Die Kraftauflösung der Maschine beträgt etwa 0,02 N bei dem 5 N Kraftaufnehmer. Um die zu untersuchende Probe beim Einbau in die Zugmaschine durch die metallischen Zuggreifer nicht zu beschädigen, wird die zu untersuchende Probe an beiden Seiten auf keramische Probenhalter geklebt.



**Abbildung 3.14:** (a) Zugmaschine der Firma Zwick. Die Zugmessungen werden mit einem 5N Kraftaufnehmer dehnungskontrolliert durchgeführt. (b): (1) Die zu untersuchende Probe, (2) keramische Probenhalter (3) metallische Zuggreifer.

Um die Ni-Mn-Ga Proben magnetisch zu charakterisieren und die mit der MIR verbundenen Dehnung zu bestimmen, werden die Proben zwischen

zwei Elektromagnete eingebaut. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.15 gezeigt.



**Abbildung 3.15:** Die zu untersuchende Probe (1) wird zwischen zwei mit Wasser gekühlten Elektromagneten (2) eingebaut.

Die Elektromagneten werden aktiv mit Wasser gekühlt. Damit wird es möglich, eine relativ hohe Stromstärke anzulegen und Magnetfelder bis zu 2 T zu erzeugen. Die Stromquelle ist über ein GPIB Kabel an einen Computer angeschlossen und kann über ein LabView-Programm gesteuert werden. Die magnetische Feldstärke kann schrittweise mit der Genauigkeit von bis zu 0,02 T geändert werden. Die Proben werden entweder parallel oder senkrecht zur Feldrichtung eingebaut. Um das Feld möglichst homogen anzulegen, werden die Proben im Zentrum des Elektromagneten eingebaut und der Abstand zwischen den Eisenkernen wird möglichst klein gehalten (maximal 5-6 cm).

### 3.3 Training der Ni-Mn-Ga Proben

Eine wiederholte Umorientierung der martensitischen Varianten unter einer zyklischen mechanischen oder magnetischen Belastung wird als Training bezeichnet. Ziel des Trainings ist eine Reduzierung der Zwillingspannung, die für die Umorientierung der martensitischen Varianten notwendig ist und eine Erhöhung der pseudoplastischen magnetischen Dehnung. Je niedriger die Zwillingspannung ist, und je kleiner das kritische magnetische Feld, bei dem die Umorientierung der martensitischen Varianten stattfinden kann, desto geringer ist die für den Betrieb eines Aktors benötigte Energie.

Das physikalische Prinzip des Trainingseffekts kann auf folgende Weise erklärt werden: vor dem Training zeigen die meisten Ni-Mn-Ga Proben eine multivariante Zwillingsstruktur mit Gitterdefekten, die bei der Herstellung nicht ausgeschlossen werden können. Manche Zwillingsgrenzen können dabei energetisch ungünstig orientiert und mit den Gitterdefekten verhaftet sein, so dass sie die magnetfeldinduzierte Bewegung der anderen Zwillingsgrenzen blockieren und damit die maximale magnetische Dehnung reduzieren. Durch die zyklische Belastung können die ungünstig orientierten Zwillingsgrenzen einheitlich mit anderen Zwillingsgrenzen in die energetisch günstige Richtung, die von der äußeren Belastung gefordert wird, orientiert werden [Chm11], [Chm08].

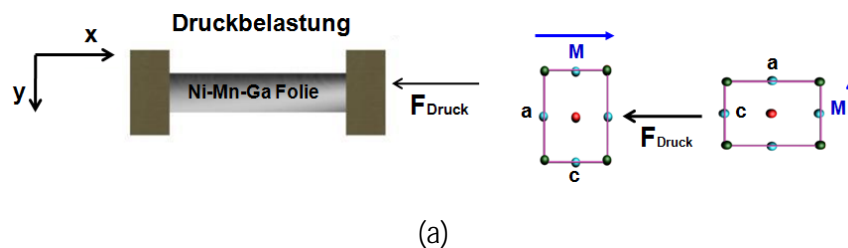
Abhängig von der Belastungsart unterscheidet man zwischen mechanischem und magnetischem Training, bzw. durch die Kombination der Belastungen können magneto-mechanisches oder im Zusammenhang mit einer gleichzeitigen Temperaturbehandlung thermo-mechanisches, thermomagnmetisches oder thermo-magneto-mechanisches Training durchgeführt werden.

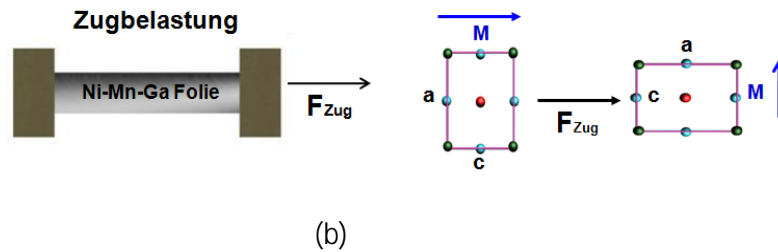
Abhängig von den erzielten Ergebnissen werden die Trainingsmethoden als „effektiv“ oder „ineffektiv“ bezeichnet [Chm08]. Ein ineffektives Training bedeutet, dass nach mehreren Belastungszyklen die martensitische Zwillingsstruktur immer noch eine multivariante Form hat, die an äußere Randbedingungen (externe Spannungen, die durch die Messanordnung eingeführt werden) und interne Gitterdefekte angepasst ist. Die maximale magnetfeldinduzierte Dehnung liegt in diesem Fall deutlich unter 1 % [Chm08]. Bei einem effektiven Training wird die Kristallstruktur der Probe in einen Einvariantenzustand gebracht. Die maximale magnetfeldinduzierte Dehnung ist in diesem Fall deutlich höher als 1 %, und liegt in der Nähe des theoretischen Limits, das durch den Längenunterschied zwischen der einzelnen Kristallachsen begrenzt ist [Chm08]. Im Vergleich zum ineffektiven Training werden dabei höhere Belastungen angelegt, was zur höheren Materialermüdung und schnellerem Zusammenbruch der Probe führt [Chm08]. Die Effektivität der jeweiligen Trainingsmethode hängt von der

Kristallqualität der untersuchten Proben ab. Trotz der hohen magnetischen Dehnung wurde bei den effektiv trainierten Proben eine relativ kurze Lebensdauer von bis zu  $10^5$  Arbeitszyklen gemessen. Die ineffektiv trainierten Proben zeigen dagegen eine relativ hohe Lebensdauer von bis zu  $3 \cdot 10^7$  magneto-mechanischen Arbeitszyklen, was auf eine kleinere Ermüdung des Materials hindeutet [Chm08]. Deswegen können für praktische Anwendungen, wo eine längere Lebensdauer mit einer kleineren magnetischen Dehnung gefragt wird, ineffektiv trainierte Proben von Vorteil sein [Chm08].

### 3.3.1 Mechanisches Training

Beim mechanischen Training wird die Probe zyklischen Druck- und Zugbelastungen ausgesetzt. Die Belastung wird dabei so lange erhöht, bis der pseudoplastische Bereich komplett abgeschlossen wird und die Deformation in die elastische Phase übergeht. Dabei wird es möglich, die Probe in einen Einvariantenzustand zu bringen. Unter Druckbelastung werden die kurzen Achsen in die Druckrichtung entlang der längeren Probenkante ausgerichtet. Bei der darauffolgenden Zugbelastung werden die Gitterzellen um  $90^\circ$  rotiert und die langen Achsen in Zugrichtung eingestellt. Die schematische Darstellung des mechanischen Trainings ist in Abb. 3.16 gezeigt. Allerdings kann bei Proben mit kleineren Dicken ( $\mu\text{m}$  Bereich), so wie bei den in dieser Arbeit untersuchten Ni-Mn-Ga Folien und Filmen keine Druckbelastung angelegt werden, weil sie zum Knicken der Proben führen würde.



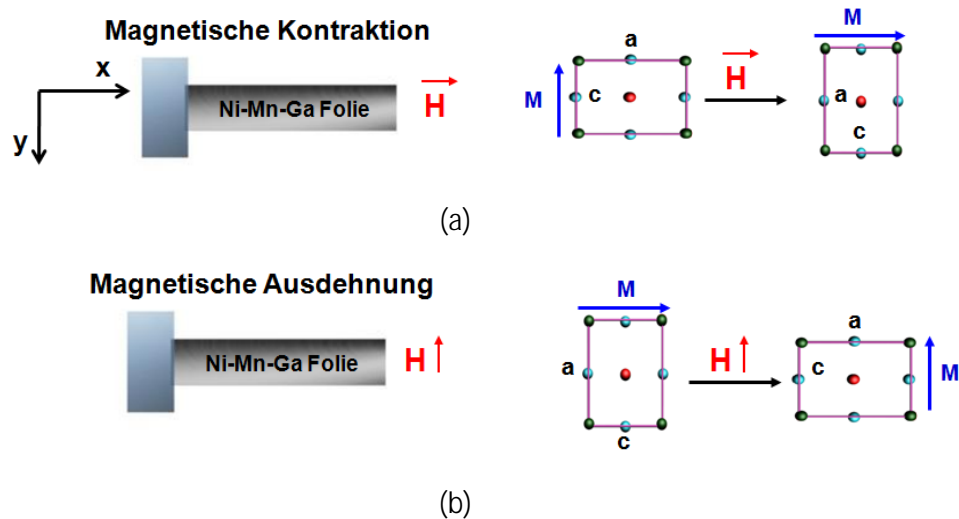


**Abbildung 3.16:** Schematische Darstellung des mechanischen Trainings. (a) Am Anfang wird die Ni-Mn-Ga Probe durch eine Druckbelastung zu einem Einvariantenzustand gebracht, bei dem die kurzen c-Achsen entlang der Probe ausgerichtet sind. (b) Beim zweiten Schritt wird die Probe mechanisch gezogen. Die langen a-Achsen richten sich dabei in die Zugrichtung aus. Die Probe wird ausgedehnt.

Diese Proben können nur mechanisch gezogen werden. Das Zusammenziehen kann nur im magnetischen Feld, durch den MIR-Effekt, erzeugt werden. Deswegen können diese Proben magnetisch oder magneto-mechanisch trainiert werden. In letztem Fall wird die Kontraktion magnetisch und die Ausdehnung mechanisch erzeugt.

### 3.3.2 Magnetisches Training

Bei dem magnetischen Training wird die Probe durch den MIR-Effekt ausgedehnt und zusammengezogen. Zum Kontrahieren wird das magnetische Feld parallel zur längeren Kante der Probe (x-Richtung) angelegt, wie schematisch in der Abb. 3.17 gezeigt. Die Feldstärke wird von 0 bis 1 T variiert, die kurzen magnetischen c-Achsen werden dabei entlang der Feldrichtung ausgerichtet, die Probe zieht sich zusammen. Nachdem die Probe zusammengezogen ist, wird das magnetische Feld in y-Richtung angelegt. Es fördert die Umorientierung der Gitterzellen um 90°, so dass die kurzen magnetischen c-Achsen entlang der Feldrichtung und senkrecht zur längeren Folienkante ausgerichtet sind. Die Probe dehnt sich dabei aus.



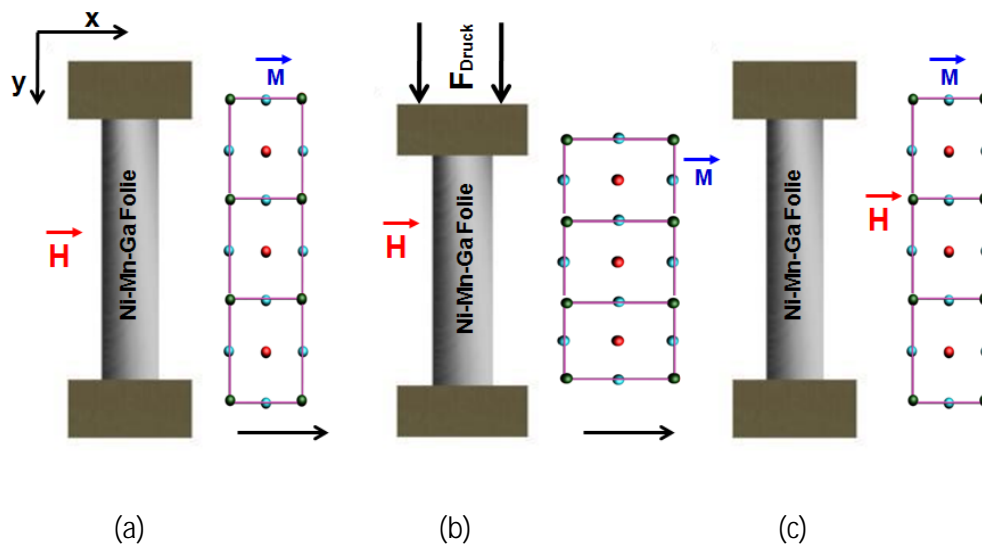
**Abbildung 3.17:** Schematische Darstellung des magnetischen Trainings. (a) Im ersten Schritt wird die Ni-Mn-Ga Probe durch den MIR-Effekt zusammengezogen. (b) Im zweiten Schritt wird das Feld in die y-Richtung angelegt. Die Probe wird dabei magnetisch ausgedehnt. Beim magnetischen Training werden die beiden Schritte in mehreren Zyklen durchgeführt.

Weil eine relativ niedrige Zwillingspannung von wenigen MPa den MIR-Effekt vollständig verhindert, kann das magnetische Training nur bei den Proben mit einer relativ kleinen Zwillingspannung eingesetzt werden.

Eine andere Möglichkeit für die Durchführung des magnetischen Trainings besteht in der Rotation der Probe um die y-Achse in einem konstanten magnetischen Feld, das nur in eine bestimmte Richtung angelegt wird. Damit das Training effektiv verläuft, muss die Umdrehungsperiode deutlich langsamer sein als die Reaktionszeit der Kristallstruktur auf das angelegte magnetische Feld. Die Feldstärke muss dabei hoch genug sein, um den MIR-Effekt in der ganzen Probe zu erzeugen. Diese Methode erlaubt mehrere Trainingszyklen durchzuführen, ohne die Probe aus der Anlage auszubauen.

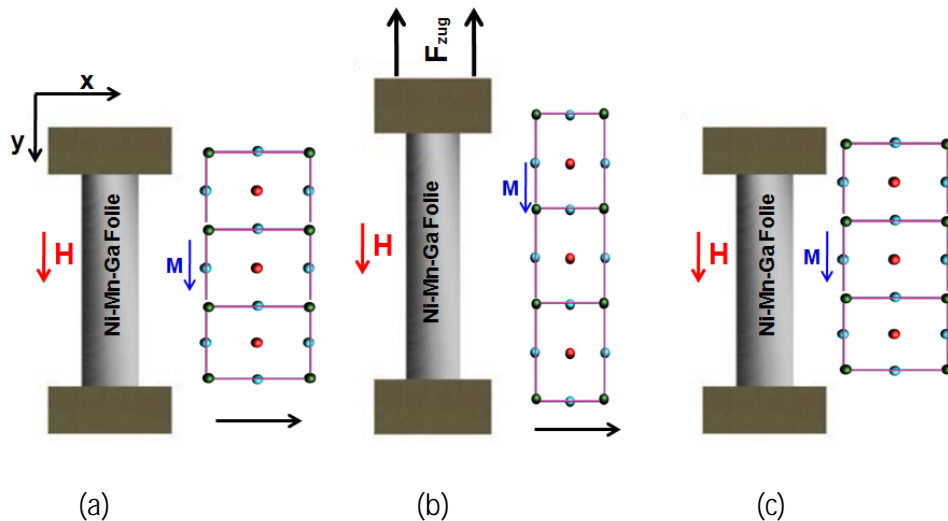
### 3.3.3 Magneto-Mechanisches Training

Manche Ni-Mn-Ga Proben können nur zum Teil magnetisch deformiert werden. Die Bewegung der Zwillingsgrenzen wird an einigen Stellen geblockt. Um die magnetische Dehnung zu erhöhen, wird die Probe in diesem Fall nach einigen magnetischen Zyklen mechanisch ausgedehnt. Durch Anlegen der mechanischen Spannung können die restlichen Gitterzellen, die im magnetischen Feld nicht beeinflusst wurden, mechanisch umorientiert werden. Eine erneute Durchführung von magnetischen Zyklen ergibt in den meisten untersuchten Proben eine höhere Dehnung als vor der mechanischen Belastung. Eine Kombination an den magnetischen Zyklen und mechanischer Belastung wird als magneto-mechanisches Training bezeichnet. Bei den dünnen Proben sowie Folien und Filmen wird eine Zugbelastung und bei den dickeren Volumenkristallproben meistens eine Druckbelastung angelegt. Die Ni-Mn-Ga Proben können auch beim angelegten magnetischen Feld mechanisch belastet werden, so wie in Abb. 3.18 für die Volumenkristallproben und in Abb. 3.19 für die Folien gezeigt ist.



**Abbildung 3.18:** Schematische Darstellung des magneto-mechanischen Trainings der Ni-Mn-Ga Volumenkristallproben. (a) Das angelegte magnetische Feld fördert die Ausrichtung der Gitterzellen mit kurzen c-Achsen in x-Richtung. (b) Bei jeder Druckbelastung wird die Probe in einen Einvariantenzustand gebracht, bei dem die kurzen c-Achsen in y-Richtung ausgerichtet sind. (c) Wenn die Druckbelastung

verschwindet, wird die Kristallstruktur um  $90^\circ$  umorientiert und die Ni-Mn-Ga Probe dehnt sich wieder aus.



**Abbildung 3.19:** Schematische Darstellung des magneto-mechanischen Trainings der Ni-Mn-Ga Folien. (a) Das angelegte magnetische Feld fördert die Ausrichtung der Gitterzellen mit kurzen c-Achsen in y-Richtung. (b) Bei jeder Zugbelastung kann die Probe zum einen Einvariantenzustand gebracht, bei dem die kurzen c-Achsen in x-Richtung ausgerichtet sind. (c) Wenn die Zugbelastung verschwindet, wird die Kristallstruktur um  $90^\circ$  umorientiert und die Ni-Mn-Ga Probe zieht sich zusammen.

Das konstant angelegte magnetische Feld fördert eine bestimmte Ausrichtung der Kristallstruktur durch den MIR-Effekt. Die magnetische Feldstärke wird dabei so hoch eingestellt, dass die Ni-Mn-Ga Probe magnetisch gesättigt ist. Eine senkrecht zum magnetischen Feld angelegte mechanische Belastung führt zur mechanisch induzierten Umorientierung der Kristallstruktur um  $90^\circ$ , die magnetischen Momente bleiben dabei trotzdem in die Feldrichtung ausgerichtet. Wenn die mechanische Belastung verschwindet, wird die Kristallstruktur durch den MIR-Effekt wieder zum Anfangszustand zurückgebracht.

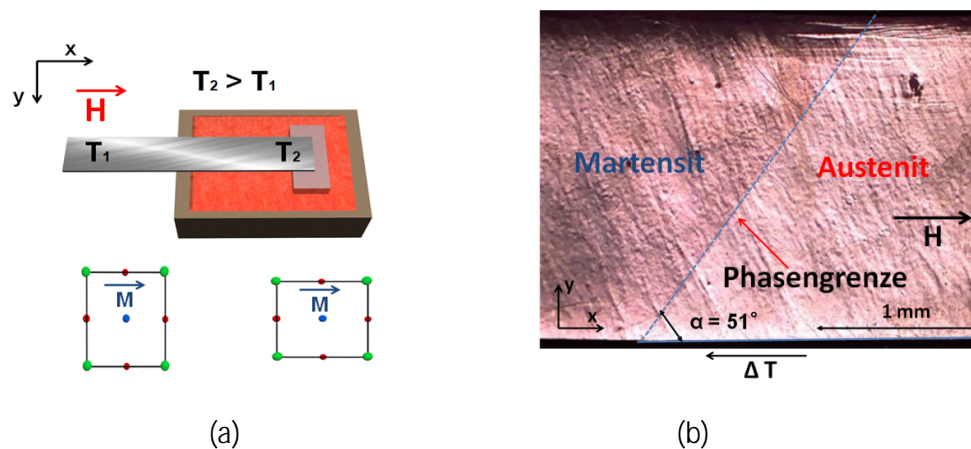
### 3.3.4 Thermo-magneto-mechanisches Training

Eine weitere Möglichkeit die Ni-Mn-Ga Proben zu trainieren besteht in der Durchführung eines magnetischen oder magneto-mechanischen Trainings im Zusammenhang mit einer Veränderung der Probentemperatur. Die

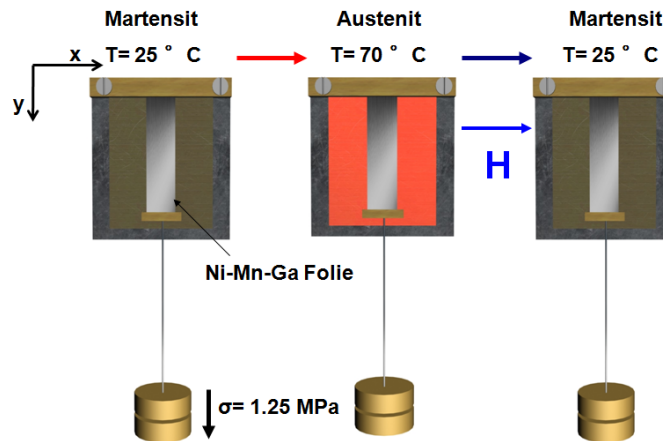


Probe wird dabei über die Austenitendtemperatur erhitzt und danach graduell unter die Martensitendtemperatur gekühlt.

Beim thermo-magnetischen Training wird das magnetische Feld während der Abkühlung bei der martensitischen Phasenumwandlung entlang der längeren Probekante (x-Richtung) angelegt (Abb. 3.20). Das angelegte magnetische Feld fördert die Ausrichtung der Gitterzellen in der martensitischen Kristallstruktur mit den kurzen c-Achsen in die Feldrichtung. Somit kann der Einvariantenzustand erreicht werden, bei dem die Gitterzellen mit kurzen c-Achsen entlang der Probe ausgerichtet sind. Der Vorteil des magneto-thermischen Trainings im Vergleich zum magnetischen ist, dass die Zwillingsspannung bei der Phasenumwandlung einen deutlich niedrigeren Wert zeigt als bei Temperaturen deutlich unter der Martensitendtemperatur [Pin14]. Somit können die Proben mit den magnetisch nicht aktiven Bereichen, die auf Grund von Gitterdefekten oder nicht mobilen Zwillingsgrenzen keinen MIR-Effekt aufweisen, nach dem thermo-magnetischen Training eher in einen Einvariantenzustand gebracht werden.



**Abbildung 3.20:** Schematische Darstellung des thermo-magnetischen Trainings der Ni-Mn-Ga Folien. (a) Das angelegte magnetische Feld fördert bei der martensitischen Phasenumwandlung die Ausrichtung der Gitterzellen mit kurzen c-Achsen in x-Richtung. Dadurch kann nach der Phasenumwandlung in der martensitischen Phase ein Einvariantenzustand erreicht werden (b) Eine Mikroskopaufnahme der Ni-Mn-Ga Folienoberfläche bei dem thermo-magnetischen Training.



**Abbildung 3.21:** Schematische Darstellung des thermo-magneto-mechanischen Trainings.

Wenn nach dem thermo-magnetischen Training der Einvariantenzustand immer noch nicht erreicht ist, kann zusätzlich zum magnetischen Feld eine mechanische Belastung angelegt werden. Die Belastungsrichtung sollte dabei die gleiche Ausrichtung der Kristallstruktur fördern, wie das angelegte magnetische Feld. Diese Art des Trainings wird als thermo-magneto-mechanisches Training bezeichnet. Dieses ist schematisch in Abb. 3.21 dargestellt. Die dabei angelegte Belastung sorgt dafür, dass bei der martensitischen Phasenumwandlung Gitterzellen mit langen a-Achsen bevorzugt in die Belastungsrichtung (y-Richtung) ausgerichtet werden. Das angelegte magnetische Feld richtet die kurzen c-Achsen in Feldrichtung (x-Richtung) aus. Somit können beide Kräfte die Ausrichtung der Kristallstruktur unterstützen. Wenn zusammen mit dem magnetischen Feld eine Zugbelastung angelegt wird, muss die Feldrichtung und die Belastungsrichtung dabei so ausgewählt werden, dass beide Kräfte die gleiche Ausrichtung der martensitischen Varianten fördern und damit einander unterstützen.

## 3.4 Trainingsergebnisse

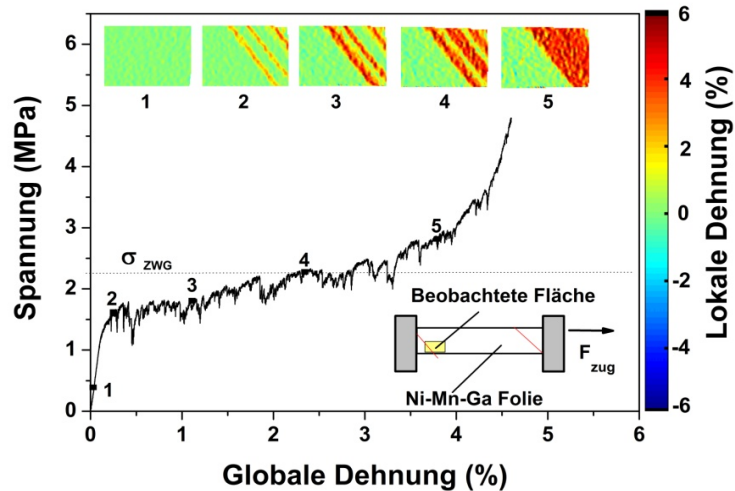
In diesem Unterkapitel werden am Beispiel von Ni-Mn-Ga-Folien experimentelle Ergebnisse von magneto-mechanischen und thermo-magnetischen Trainingsmethoden vorgestellt. Zuerst wird auf das magneto-mechanische Training eingegangen, das sich bei einigen Proben als effektiv erwiesen hat. Bei anderen Proben werden bessere Ergebnisse mit dem thermo-magnetischen Training erzielt, das im zweiten Teil dieses Unterkapitels beschrieben wird. Bei allen untersuchten Ni-Mn-Ga Proben ist eine von beiden Methoden ausreichend, um den MIR-Effekt zu aktivieren und die magnetische Dehnung über 5 % zu erreichen. Deswegen werden die weiteren Trainingsmethoden, die im Unterkapitel 3.3 vorgestellt sind, hier nicht verwendet.

### 3.4.1 Das magneto-mechanische Training von Ni-Mn-Ga Folien

Zur Ermittlung der Zwillingspannung werden die Ni-Mn-Ga Folien im unbehandelten Zustand mit einer Zugmaschine gezogen. Eine Spannungs-Dehnungscharakteristik für die Ni-Mn-Ga-70c Probe mit den Abmessungen  $0,07 \times 3,1 \times 15 \text{ mm}^3$  ist in Abb. 3.22 dargestellt. Die Dehnungsrate, mit der die Probe während der Messung gezogen wird, beträgt  $0,04 \text{ mm/min}$ . Die Ausdehnung verläuft zuerst im elastischen Bereich, in dem die Folie gleichmäßig bis auf 0,15 % in die Längsrichtung ausgedehnt wird. Wenn die Zugkraft höher als die Zwillingspannung wird, kommt es zur mechanischen Umorientierung der martensitischen Varianten und die Folie geht in den plastischen Dehnungsbereich über.

Die Zwillingspannung beträgt am Anfang des plastischen Dehnungsbereiches (0,15 %) etwa  $1,6 \text{ MPa}$  und steigt kontinuierlich bis  $3,5 \text{ MPa}$  weiter, bis die Probe eine plastische Dehnung von 4,5 % erreicht hat. Danach folgt wieder der elastische Dehnungsbereich. Bei einer Spannung von  $4,5 \text{ MPa}$  wird der Versuch gestoppt, um einen Riss in der Folie zu vermeiden. Die während der Dehnung aufgenommenen Bilder werden

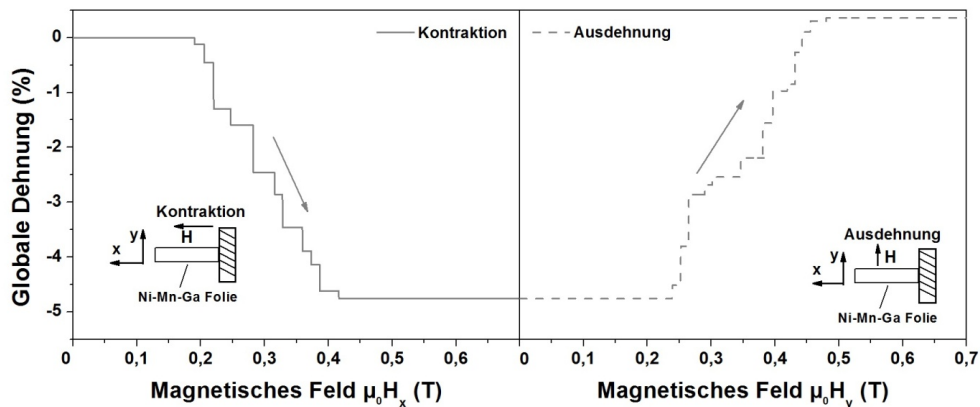
danach mit der DIC-Methode in Matlab ausgewertet. Sie sind als lokale Dehnungskarten im oberen Teil der Abb. 3.22 dargestellt.



**Abbildung 3.22:** Spannungs-Dehnungs-Charakteristik der Ni-Mn-Ga-70b Folie bei der ersten Zugmessung. Im oberen Teil der Abbildung sind lokale Dehnungskarten gezeigt, die durch die DIC-Auswertung optischer Aufnahmen gewonnen werden. Die roten Bereiche stellen die Fläche mit umorientierten Varianten dar. Die lokale plastische Deformation beträgt hier etwa 6 %. Die Zwillingsspannung  $\sigma_{ZWG}$  ist angegeben.

Aus den Dehnungskarten lässt sich erkennen, dass sich die plastische Deformation in Form von lokalen Bändern ausbreitet, die diagonal zur Folienkante ausgerichtet sind (rote Flächen). Die lokale Dehnung in diesen Bändern beträgt etwa 6 %. Weil der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten in der tetragonalen 5M Kristallstruktur von Ni-Mn-Ga auch etwa 6 % beträgt, kann die Entstehung der Dehnung in der untersuchten Fläche vollständig durch die Umorientierung der Kristallstruktur erklärt werden. Bei der Umorientierung werden die Gitterzellen mit den langen a-Achsen in die Zugrichtung ausgerichtet. Weil die Folie im Versuch an beiden Enden geklemmt ist, wird die Umorientierung der Gitterzellen an den Fixierungsstellen verhindert. Der Bereich an der Fixierungsstelle wird dann während der gesamten Messung nicht umorientiert, wie in den Dehnungskarten der Abbildung 3.22 anhand der grünen Farbe zu erkennen ist.

Um die Zwillingspannung so weit wie möglich zu reduzieren, wird das magneto-mechanische Trainingsverfahren eingesetzt. Dafür wird die Folie nach der mechanischen Zugbelastung, wiederholt in einem äußeren magnetischen Feld durch den MIR-Effekt magnetisch gedehnt und nachfolgend mechanisch gezogen.



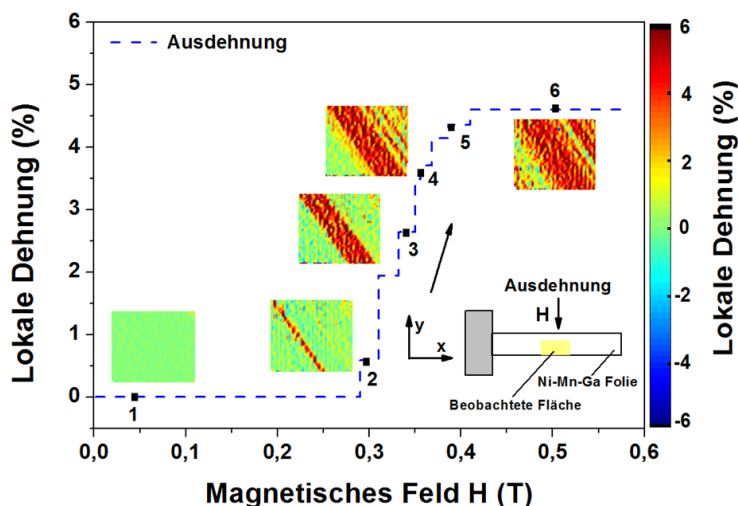
**Abbildung 3.23:** Magnetisch induzierte Dehnung der Ni-Mn-Ga-70b Folie. Die Messanordnung ist schematisch dargestellt.

Die Messkurven im ersten magnetischen Zyklus mit dem entsprechenden Schemabild des Experiments sind in Abb. 3.23 dargestellt. Ein Ende der Folie wird dabei auf einen nichtmagnetischen Probenhalter geklebt, das andere Ende bleibt frei beweglich. Das Feld wird zuerst parallel zur langen Kante der Folie ( $x$ -Richtung) eingeschaltet und schrittweise mit einer Geschwindigkeit von 5 mT/s zwischen 0 und 0,7 T variiert. Die maximale magnetische Feldstärke wird auf 0,7 T begrenzt, weil eine weitere Erhöhung der Feldstärke bei allen in dieser Arbeit untersuchten Proben zu keiner Veränderung in der magnetischen Dehnung geführt hat.

Die durchgezogene Kennlinie entspricht der magnetischen Kontraktion, die als globale Dehnung in Abhängigkeit des magnetischen Feldes dargestellt wird. Wenn das angelegte magnetische Feld den Wert von 0,2 T erreicht, kommt es zum MIR-Effekt. Die Folie zieht sich schrittweise in die Längsrichtung zusammen. Die Kontraktion verläuft dabei in mehreren

Schritten in einem Feldbereich zwischen 0,2 und 0,4 T. Die maximal magnetische Kontraktion beträgt nur etwa -4,7 %. Dies deutet auf eine nicht komplett umorientierte martensitische Struktur hin. Bei der Umstellung des Feldes in die senkrechte Richtung wird die Folie längs ausgedehnt. Die entsprechende Kennlinie ist in Abb. 3.23 gestrichelt dargestellt. In diesem Fall verläuft die MIR immer noch in mehreren Schritten, allerdings dehnt sich die Folie um etwa 5,2 % aus.

Um den Verlauf der magnetischen Dehnung lokal mit höherer Ortsauflösung zu untersuchen, wird ein Teil der Folienoberfläche mit der DIC-Methode analysiert. Das magnetische Feld wird dabei in die y-Richtung angelegt, wobei sich die Folie ausdehnt. Die Ergebnisse der DIC-Auswertung sind in Abb. 3.24 gezeigt. Die mittlere Ausdehnung über die untersuchte Fläche ist hier als Funktion der magnetischen Feldstärke dargestellt. Der Dehnungsverlauf zeigt, dass die Folie in mehreren diskreten Schritten ausgedehnt wird.

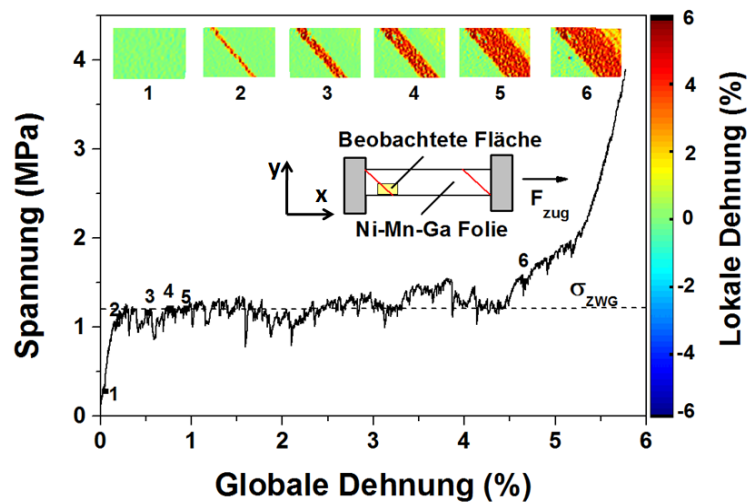


**Abbildung 3.24:** Lokale magnetisch induzierte Dehnung der Ni-Mn-Ga-70b. Sie wird durch Mittelung der lokalen Dehnung, die durch die DIC-Methode in der beobachteten Fläche berechnet wird, bestimmt. Die roten Bereiche in den eingefügten Dehnungsprofilen stellen die Fläche mit umorientierten Varianten dar. Die lokale durch die MIR erzeugte Deformation beträgt im roten Bereich etwa 6 %.

Jeder Schritt entspricht der Bewegung einer Zwillingsgrenze oder der Entstehung einer Neuen. Wie man an Hand der Bilder erkennen kann, bilden sich umorientierte Bereiche in der Form von Bändern, die diagonal zur Folienkante verlaufen. Sie entstehen an mehreren Stellen und verbreitern sich gleichzeitig in beide Richtungen. Die sechs-prozentige lokale Dehnung ist dabei ein direkter Hinweis, dass die Ausdehnung durch magnetisch induzierte Umorientierung der martensitischen Varianten verläuft, so dass die langen a Achsen in die Längsrichtung der Folie (x-Richtung) und die kurzen c Achsen in die Feldrichtung (y-Richtung) ausgerichtet werden. Die diagonal ausgerichteten Grenzen, die umorientierte von den nicht umorientierten Bereichen trennen, sind die diagonalen Zwillingsgrenzen. Ein ähnliches Verhalten der Umorientierung mit mehreren Dehnungsbändern wurde bereits bei der mechanischen Zugbelastung beobachtet (Abb. 3.22). Die mittlere Ausdehnung in der untersuchten Fläche beträgt nach der Messung etwa 4,5 %. Einige Bereiche zeigen keinen MIR-Effekt und bleiben während der gesamten Messung unverändert.

Die Messergebnisse im ersten magnetischen Zyklus zeigen, dass die Ni-Mn-Ga-70b Folie nach der mechanischen Zugbelastung einen MIR-Effekt mit der globalen magnetischen Dehnung von bis zu 5,2 % aufweist.

Weitere magnetische Zyklen zusammen mit den darauffolgenden uniaxialen Zugbelastungen führen sowohl zur Verkleinerung der Zwillingsspannung als auch zur Erhöhung der magnetischen Dehnung. Die kleinste Zwillingsspannung, die nach mehreren Trainingszyklen in der Ni-Mn-Ga-70b Folie erreicht wurde, beträgt etwa 1,2 MPa.

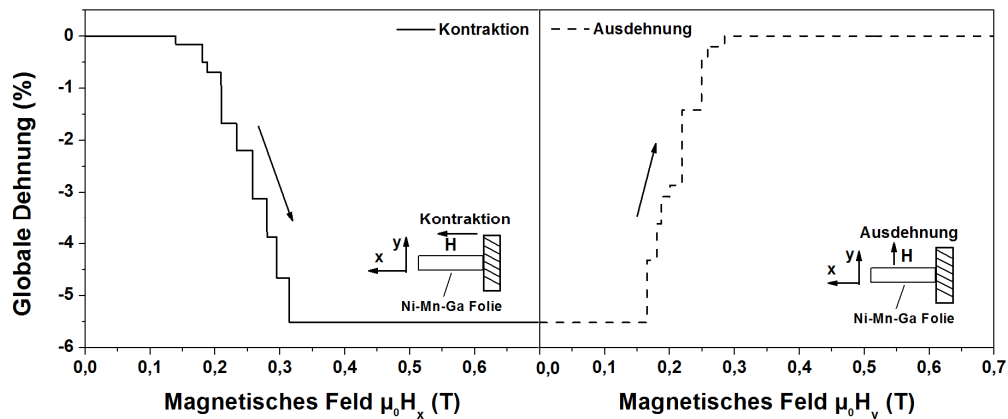


**Abbildung 3.25:** Die Spannungs-Dehnungs-Charakteristik der Ni-Mn-Ga-70b Folie. Die Zwillingsspannung beträgt etwa 1,2 MPa. Im oberen Bereich sind die DIC-Profile dargestellt. In der untersuchten Oberfläche wird nur ein Dehnungsband beobachtet. Die lokale Dehnung beträgt 6 %. Die Fläche an der Fixierung bleibt unverändert.

Die entsprechende Spannungs-Dehnungs-Charakteristik ist in Abb. 3.25 dargestellt. Im Vergleich zur ersten Zugmessung wird hier eine deutlich kleinere Zwillingspannung erreicht und in der untersuchten Fläche nur ein einziges Dehnungsband beobachtet. Wie vor dem Training zeigt das Dehnungsband die diagonale Orientierung bezüglich der x-Richtung und eine lokale Dehnung von 6 %. Auf Grund der Fixierung der Folie zu Probenhaltern kann der maximal mögliche Dehnungswert von 6 % nicht erreicht werden, weil die Umorientierung der Kristallstruktur in der Nähe von Fixierungsstellen verhindert wird. Deswegen bleiben diese Bereiche unausgedehnt.

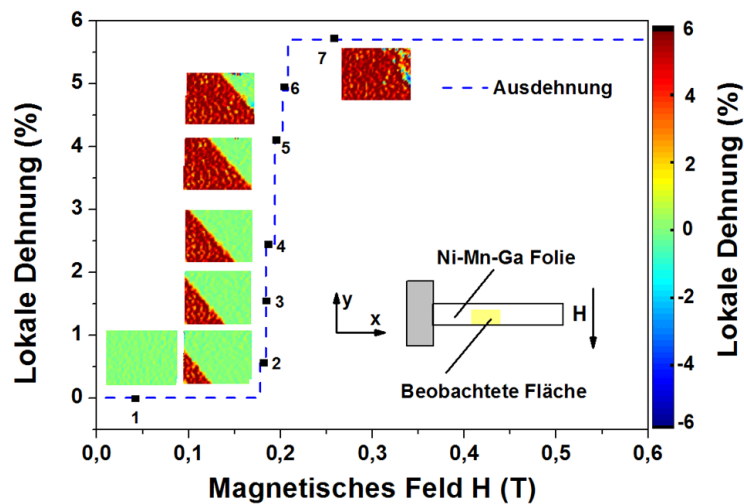
Die magnetische Dehnungsänderung, die nach dem Training erreicht wird, beträgt etwa 5,6 %. Die entsprechenden Dehnungskennlinien sind in Abb. 3.26 dargestellt. Die kritische magnetische Feldstärke, bei der die MIR startet, beträgt jetzt etwa 0,16 T. Die MIR verläuft in einem schmälere Feldbereich zwischen 0,16 T und 0,3 T.





**Abbildung 3.26:** Magnetisch induzierte Dehnung der trainierten Ni-Mn-Ga-70b Folie als Funktion des magnetischen Feldes.

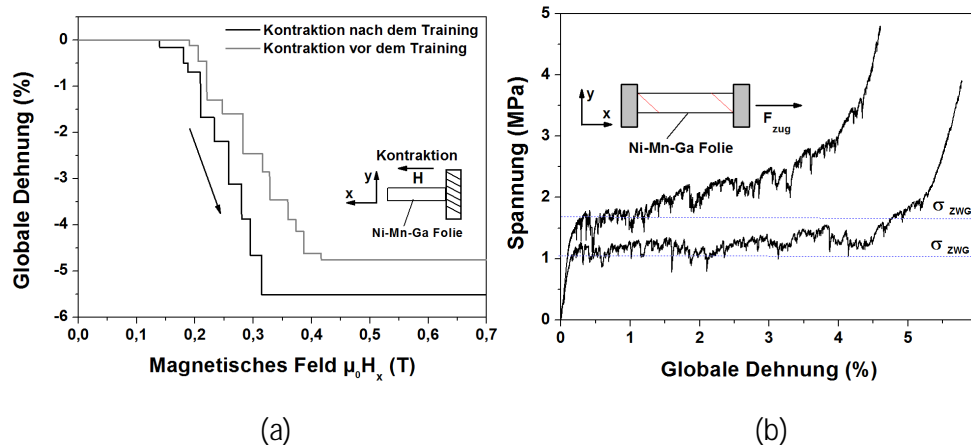
Die DIC-Auswertungen von den optischen Aufnahmen, die im mittleren Teil der trainierten Ni-Mn-Ga-70b Folie bei der magnetischen Ausdehnung durchgeführt werden, sind in Abb. 3.27 dargestellt. In diesem Fall beobachtet man Bewegung nur einer diagonalen Zwillingsgrenze. Die untersuchte Fläche wird in einem Feldbereich zwischen 0,18 und 0,21 T vollständig umorientiert. Die mittlere lokale Dehnung, die dabei erreicht wird, beträgt etwa 5,7 %.



**Abbildung 3.27:** Gemittelte magnetische Dehnungs-Kennlinie der Ni-Mn-Ga70b Folie. Sie wird durch die Mittelung der durch die DIC berechneten lokalen Dehnung in der beobachteten Fläche bestimmt. Die roten Bereiche in den eingefügten Dehnungsprofilen stellen die Fläche mit umorientierten Varianten dar. Sie werden von den nicht

umorientierten Varianten durch die diagonale Zwillingsgrenze getrennt. Die lokale durch die MIR erzeugte Deformation beträgt hier etwa 6 %.

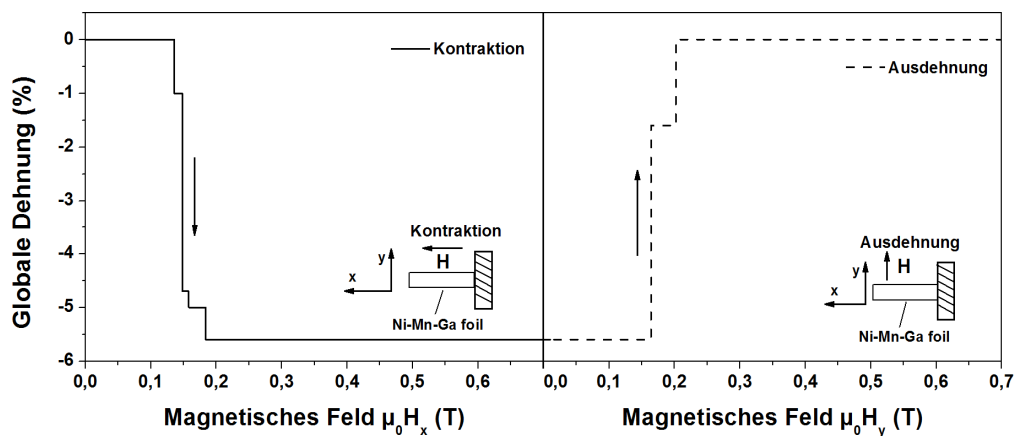
Die Messergebnisse der Zugbelastungen und magnetischen Messungen vor und nach dem Training sind in Abb. 3.28 zusammengefasst. Anhand dieser Messergebnisse lässt sich erkennen, dass die Ni-Mn-Ga-70b Folie durch das magneto-mechanische Training einen verbesserten MIR-Effekt zeigt. Ihre mittlere Zwillingspannung wird von 2,3 auf 1,2 MPa verkleinert. Die kritische magnetische Feldstärke, bei der die MIR zu Stande kommt, wird von 0,19 T auf 0,14 T reduziert. Die magnetische Dehnungsänderung erreicht nach dem Training 5,6 %.



**Abbildung 3.28:** Ergebnisse des magneto-mechanischen Trainings am Beispiel der Ni-Mn-Ga-70b Folie. (a) Magnetische Dehnungscharakteristik vor und nach dem Training. (b) Mechanische Spannungs-Dehnungs-Kennlinie vor und nach dem Training. Die jeweilige Messanordnung ist schematisch dargestellt.

Das magneto-mechanische Training hat sich auch bei anderen Folien als effektiv erwiesen. Allerdings wurde nicht bei allen Folien die Bewegung einer Zwillingsgrenze im trainierten Zustand unter mechanischer Zugbelastung beobachtet. Öfters tritt der Fall auf, dass trotz einer relativ niedrigen Zwillingspannung ( $\sigma_{\text{TW}} < 1,2$  MPa) nach dem Training, die Entstehung und Bewegung mehrerer Zwillingsgrenzen während der Zugmessung beobachtet wird. Die beste magnetische Dehnungscharakteristik, die nach dem

magneto-mechanischen Training erreicht wird, zeigte die Ni-Mn-Ga-100b Folie. Die magnetische Umorientierung verläuft in diesem Fall in einem Feldbereich zwischen 0,140 T und 0,170 T (Abb. 3.29). In zwei bis vier Schritten wird die ganze Probe schlagartig umorientiert. Die magnetische Dehnungsänderung beträgt hier etwa 5,7 %. Im idealen Fall sollte eine trainierte defektfreie Probe eine schlagartige Veränderung in der magnetischen Dehnungscharakteristik aufweisen, wenn die für die MIR-benötigte magnetische Feldstärke erreicht ist.

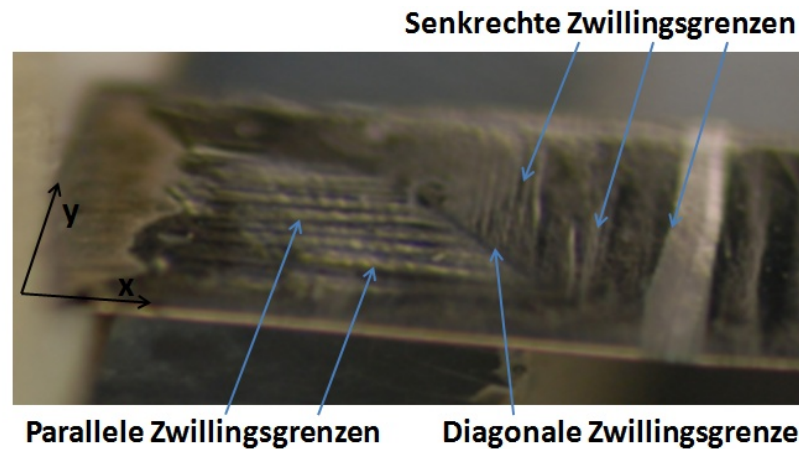


**Abbildung 3.29:** Magnetisch induzierte Dehnungscharakteristik der Ni-Mn-Ga-100b Folie nach dem magneto-mechanischen Training. Die magnetische Dehnung verläuft in einem schmalen Feldbereich zwischen 1,45 und 1,70 T.

### 3.4.2 Das thermo-magnetische Training

Durch die oben beschriebene magneto-mechanische Trainingsmethode können nicht bei allen in dieser Arbeit untersuchten Folien gute Ergebnisse erzielt werden. Einige Folien zeigen nach mehreren magneto-mechanischen Trainingszyklen eine magnetische Dehnung nur von etwa 2-4 %. Die kleine magnetische Dehnung wird vor allem bei den Folien beobachtet, die unterschiedlich ausgerichtete Zwillingsgrenzen enthalten. Eine optische Aufnahme einer Folienoberfläche mit unterschiedlich ausgerichteten Zwillingsgrenzen ist in Abb. 3.30 dargestellt. Parallele Zwillingsgrenzen befinden sich im linken Teil der beobachteten Oberfläche. Um die parallelen Zwillingsgrenzen magnetisch zu bewegen, muss das magnetische Feld

in der  $y$ - $z$ -Ebene angelegt werden. Beim Anlegen des Feldes in  $y$ -Richtung wird die Folie auch in die  $y$ -Richtung zusammengezogen. Das Anlegen des Feldes in  $z$ -Richtung wird dagegen zur Ausdehnung der Folie in die  $y$ -Richtung führen. Beim Anlegen des magnetischen Feldes in die  $x$ -Richtung bleiben die Zwillingsgrenzen inaktiv.



**Abbildung 3.30:** Optische Aufnahme der Folienoberfläche, die unterschiedlich ausgerichtete Zwillingsgrenzen enthält. Die Zwillingsgrenzen werden entsprechend als parallele, diagonale und senkrechte Zwillingsgrenzen bezeichnet. Wenn unterschiedlich ausgerichtete Zwillingsgrenzen einander treffen, kann ihre weitere Bewegung verhindert werden.

Im rechten Teil der untersuchten Folienoberfläche können senkrechte Zwillingsgrenzen beobachtet werden. Um sie magnetisch zu bewegen, muss die Feldrichtung in der  $x$ - $z$  Ebene liegen.

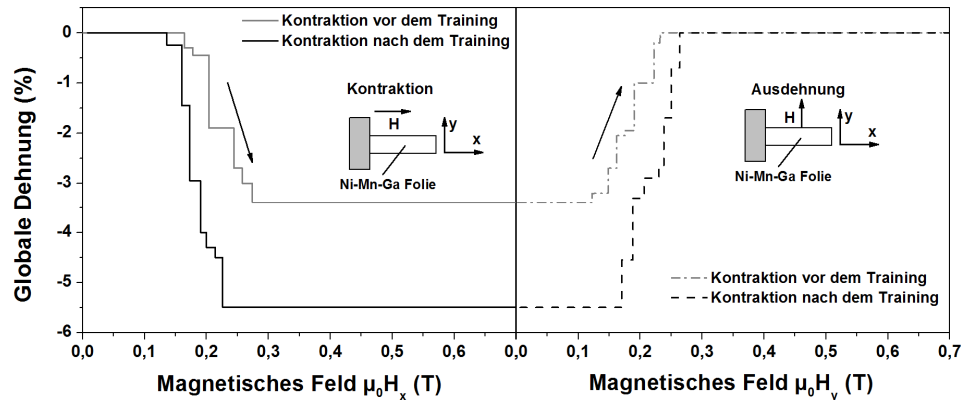
Die parallelen und senkrechten Zwillingsgrenzen werden durch eine diagonale Zwillingsgrenze voneinander getrennt. Sie ist im mittleren Teil der beobachteten Folienoberfläche deutlich zu erkennen. Um die magnetische Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenzen zu erzeugen, wird das magnetische Feld in der  $x$ - $y$  Ebene angelegt. Das Anlegen des Feldes in die  $x$ -Richtung führt zur Kontraktion der Folie in diese Richtung. Wenn das Feld in  $y$ -Richtung angelegt wird, wird die Folie in  $x$ -Richtung ausgedehnt.

Das Anlegen des Feldes in die x-Richtung erzeugt die Bewegung von diagonalen und senkrechten Zwillingsgrenzen. Die parallelen Zwillingsgrenzen bleiben dabei unbeeinflusst und verhindern die Bewegung der beiden anderen. Beim Anlegen des magnetischen Feldes in die y-Richtung kann die Bewegung der parallelen und diagonalen Zwillingsgrenzen induziert werden. Die Bewegung von senkrechten Zwillingsgrenzen bleibt dabei unbeeinflusst. D.h. wenn alle drei Arten der Ausrichtungen von Zwillingsgrenzen gleichzeitig in einer Probe vorhanden sind, dann gibt es eine Art der Zwillingsgrenzen, die beim Anlegen des magnetischen Feldes inaktiv bleiben, und die Bewegung der restlichen anders ausgerichteten Zwillingsgrenzen verhindern.

Weil beim Anlegen sowohl des magnetischen Feldes als auch der mechanischen Zugbelastung eine Art der Zwillingsgrenzen immer unbeeinflusst bleibt, kann die im letzten Abschnitt beschriebene magneto-mechanische Trainingsmethode keinen Einvariantenzustand erzeugen. Um den Einvariantenzustand mechanisch zu erreichen, muss an die Folie eine Druckbelastung angelegt werden. In diesem Fall wird ein Einvariantenzustand erzeugt, bei dem alle kurzen c-Achsen in die Belastungsrichtung ausgerichtet sind. Das Anlegen der Druckbelastung würde allerdings zum unerwünschten Knicken der Folie führen und wird deswegen hier nicht eingesetzt.

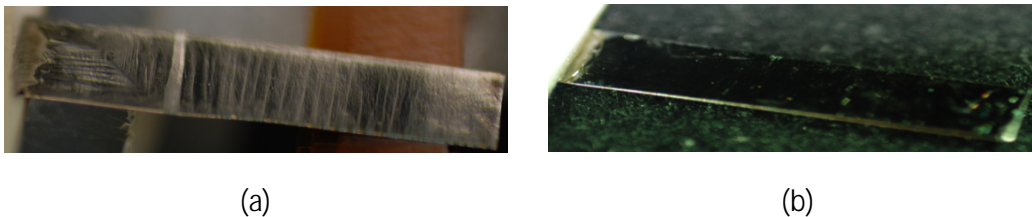
Am Beispiel der Ni-Mn-Ga-100c Folie wird gezeigt, dass die maximale magnetische Dehnungsänderung nach fünf magneto-mechanischen Trainingszyklen nicht über 3,4 % steigt (grau Kennlinie in Abb. 3.31). Um die magnetische Dehnung zu erhöhen, muss die Folie zuerst in einen Einvariantenzustand gebracht werden. Dafür wird die magneto-thermische Trainingsmethode eingesetzt. Dabei wird die Folie durch Heizen in den austenitischen Zustand gebracht. Dann wird ein magnetisches Feld von 0,7 T in Längsrichtung der Folie angelegt. Die Folie wird anschließend durch Abkühlung in den martensitischen Zustand überführt. Bei der Abkühlung werden Gitterzellen mit den kurzen magnetischen Achsen parallel zum angelegten Feld ausgerichtet. Ein Einvariantenzustand bildet sich in der ganzen Probe, so dass bei den weiteren mechanischen oder magnetischen Belastungen

die Bewegung der Zwillingsgrenzen nur mit einer einheitlichen Ausrichtung beobachtet werden konnte.



**Abbildung 3.31:** (a) Magnetische Dehnungscharakteristik vor dem magneto-thermischen Training und (b) nach dem magneto-thermischen Training.

Die entsprechenden Kennlinien der magnetischen Dehnung, die nach dem magneto-thermischen Training gemessen sind, sind in Abb. 3.31 dargestellt. Nach dem Training ist die magnetische Dehnungsänderung von 3,4 % auf 5,6 % erhöht.



**Abbildung 3.32:** (a) Folie mit unterschiedlich orientierten Zwillingsgrenzen vor dem magneto-thermischen Training. (b) Die Folie nach dem magneto-thermischen Training zeigt keine sichtbaren Zwillingstrukturen.

Abb. 3.32 zeigt die Folie vor und nach dem magneto-thermischen Training. Hier ist zu erkennen, dass vor dem Training die Folie mehrere unterschiedlich orientierte Zwillingsgrenzen hat. Die thermisch induzierte martensitische Phasenumwandlung in einem äußeren magnetischen Feld führt zum

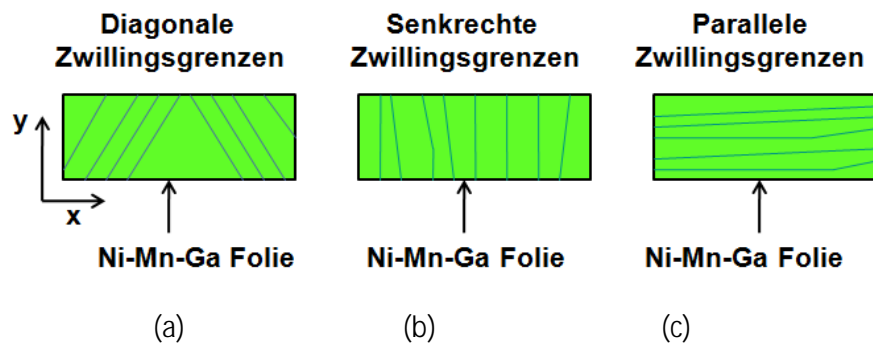
Verschwinden der Zwillingsstrukturen auf der Folienoberfläche, was auf einen Einvariantenzustand hindeuten kann.

**Zusammenfassung :**

In diesem Kapitel werden eine magneto-mechanische und eine magneto-thermische Trainingsmethode am Beispiel der Ni-Mn-Ga-70b und Ni-Mn-Ga-100c Folien dargestellt. Die erste Trainingsmethode hat positive Ergebnisse vor allem bei den Folien gezeigt, deren Oberfläche keine multivariante Zwillingsstruktur mit einander blockierenden Zwillingsgrenzen aufweist. Die unterschiedlich ausgerichteten Zwillingsgrenzen bleiben meistens auch nach dem magneto-mechanischen Training erhalten. Die MIR wird an den Stellen, wo diese Zwillingsgrenzen einander treffen, verhindert. Deswegen bleibt die magnetische Dehnung in diesen Folien deutlich kleiner als das theoretisch mögliche Maximum von 6 %. Um die Folie in einen Einvariantenzustand zu bringen, wird in diesem Fall das magneto-thermische Training eingesetzt, bei dem die martensitische Phasenumwandlung in einem äußeren magnetischen Feld erzeugt wird. Das angelegte Feld richtet alle Gitterzellen in der martensitischen Phase mit leichtmagnetischen Achsen in die Feldrichtung aus. Dadurch wird es möglich einen Einvariantenzustand zu erreichen, in dem bei der darauffolgenden magnetischen oder mechanischen Belastung die Zwillingsgrenzen mit einer einheitlichen Ausrichtung erzeugt werden können. Die magnetische Dehnung lag nach dem magneto-thermischen Training bei allen untersuchten Folien höher als 5 %.

## 4 Mechanische und magnetische Eigenschaften von Ni-Mn-Ga Folien

In diesem Kapitel werden die mechanischen und magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga Folien mit der martensitischen 10M Struktur in Abhängigkeit von der Ausrichtung ihrer Zwillingsstruktur untersucht. Dafür werden unterschiedlich ausgerichtete Zwillingsgrenzen gezielt durch Anlegen eines magnetischen Feldes, einer mechanischen Spannung oder eines Temperaturgradienten erzeugt. Die dabei entstehenden Zwillingsgrenzen werden im Folgenden abhängig von der Ausrichtung bezüglich der längeren Folienkante entsprechend als diagonal mit einer Orientierung zwischen 44 und 48 Grad, senkrecht mit einer Orientierung zwischen 80 und 94 Grad oder parallel mit einer Orientierung zwischen 0 und 20 Grad bezeichnet. Alle drei Ausrichtungen der Zwillingsgrenzen sind schematisch in Abb. 4.1 dargestellt. Die möglichen Orientierungen der Zwillingsebenen in der martensitischen 10M Phase mit einer tetragonalen Kristallstruktur sind detailliert im Abschnitt. 2.3.3 beschrieben.



**Abbildung 4.1:** Die möglichen Ausrichtungen von Zwillingsgrenzen sind schematisch in drei Gruppen zusammengefasst. (a) diagonale Zwillingsgrenzen, (b) senkrechte Zwillingsgrenzen, (c) parallele Zwillingsgrenzen.

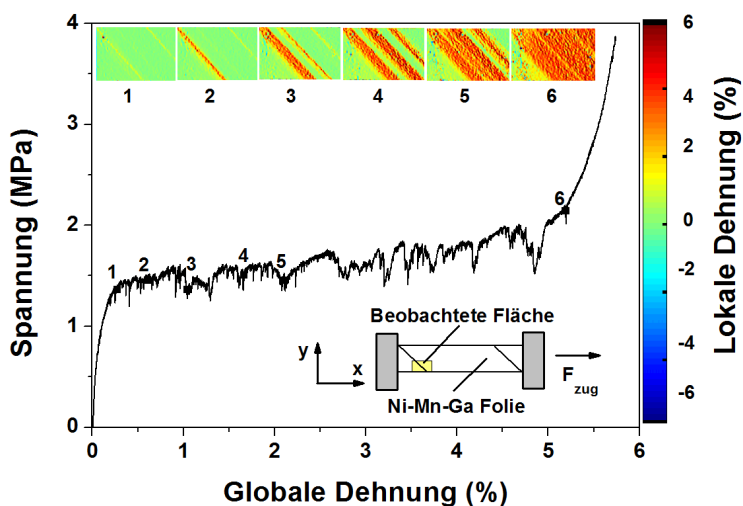
Jede Ausrichtung wird jeweils in einem Unterkapitel besprochen, in dem die mechanischen Spannungs-Dehnungs-Charakteristiken und magnetischen Dehnungskurven für Folien unterschiedlicher Dicke aber gleicher



Ausrichtung der Zwillingsgrenzen zusammengefasst sind. Darauf aufbauend wird die Abhängigkeit der Zwillingsspannung von der Ausrichtung der Zwillingsgrenzen und der Dicke der Folien untersucht. Bei jedem Experiment wird ein Teil der Folienoberfläche optisch beobachtet. So wird es möglich zu untersuchen, ob die Ausrichtung der Zwillingsgrenzen bei der magnetisch oder mechanisch induzierten Bewegung verändert wird.

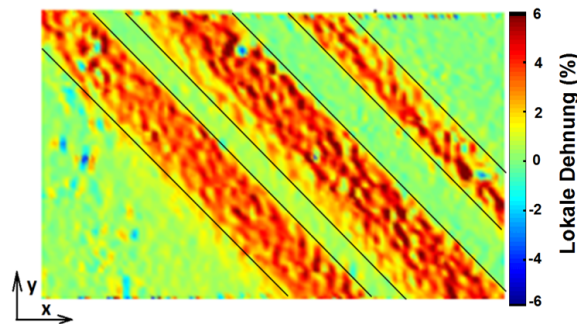
### 4.1 Diagonale Zwillingsgrenzen

Als diagonal werden die Zwillingsgrenzen bezeichnet, deren Zwillingssebenen annähernd durch die  $(101)$  und  $(10\bar{1})$  Kristallebenen (Abb. 2.15 im Kapitel 2.3.3) dargestellt werden können. Auf der Folienoberfläche sind sie diagonal unter einem Winkel zwischen  $44^\circ$  und  $48^\circ$  bezüglich der langen Folienkante ausgerichtet. In den Folien, die in dieser Arbeit verwendet wurden, können die diagonalen Zwillingsgrenzen in einem Einvariantenzustand beim Anlegen des magnetischen Feldes in der x-y Ebene (in der Folienebene) oder einer uniaxialen mechanischen Zugbelastung in die y-Richtung erzeugt werden. Im Vergleich zu den zwei anderen Arten der Ausrichtung sind die diagonal ausgerichteten Zwillingsgrenzen magnetisch bevorzugt. Nur diese Art der Zwillingsgrenzen kann in den untersuchten Proben in einem Einvariantenzustand durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes erzeugt werden. D.h. andere Ausrichtungen können nur durch eine mechanische Deformation wie Verbiegung oder Erhitzen in einem Temperaturgradient erzeugt werden.



**Abbildung 4.2:** Spannungs-Dehnungs-Charakteristik einer trainierten Ni-Mn-Ga-150c Folie. Die angelegte Zugspannung wird als Funktion der globalen Dehnung gezeigt. Im oberen Bereich sind die Dehnungskarten, die durch DIC berechnet werden, dargestellt. Die Entstehung und Bewegung mehrerer Zwillingsgrenzen, die diagonal bezüglich der langen Folienkante ausgerichtet sind, wird in der untersuchten Fläche beobachtet. Die lokale Dehnung in den Dehnungsbändern beträgt 6 %. Die Ausrichtung der Zwillingsgrenzen bleibt bei der Bewegung erhalten.

Um die Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenzen zu untersuchen, wird die Ni-Mn-Ga-150c Folie verwendet. Sie wird zuerst mechanisch belastet und dann magnetisch zusammengezogen und wieder ausgedehnt. Der mittlere Teil der Probe wird dabei optisch untersucht. Die Spannungs-Dehnungs-Charakteristik der Folie wird zusammen mit den durch die DIC-Methode berechneten Dehnungsprofilen in Abb. 4.2 dargestellt. Die Durchführung der Zugmessung erfolgt nach dem magneto-mechanischen Training. Deswegen erreicht die Zwillingsspannung einen relativ niedrigen Wert von etwa 1,5 MPa. Die globale plastische Dehnung beträgt etwa 5,2 %. Die Dehnungsprofile zeigen, dass sich in der untersuchten Fläche mehrere Dehnungsbänder bilden. Sie breiten sich über die untersuchte Fläche aus. Ihre Orientierung bleibt dabei erhalten, so dass sie alle diagonal unter einem gleichen Winkel bezüglich der Folienkante ausgerichtet sind. Dies kann man deutlich an einer der DIC-Auswertungen, die in der vergrößerten Form in der Abb. 4.3 gezeigt ist, erkennen.

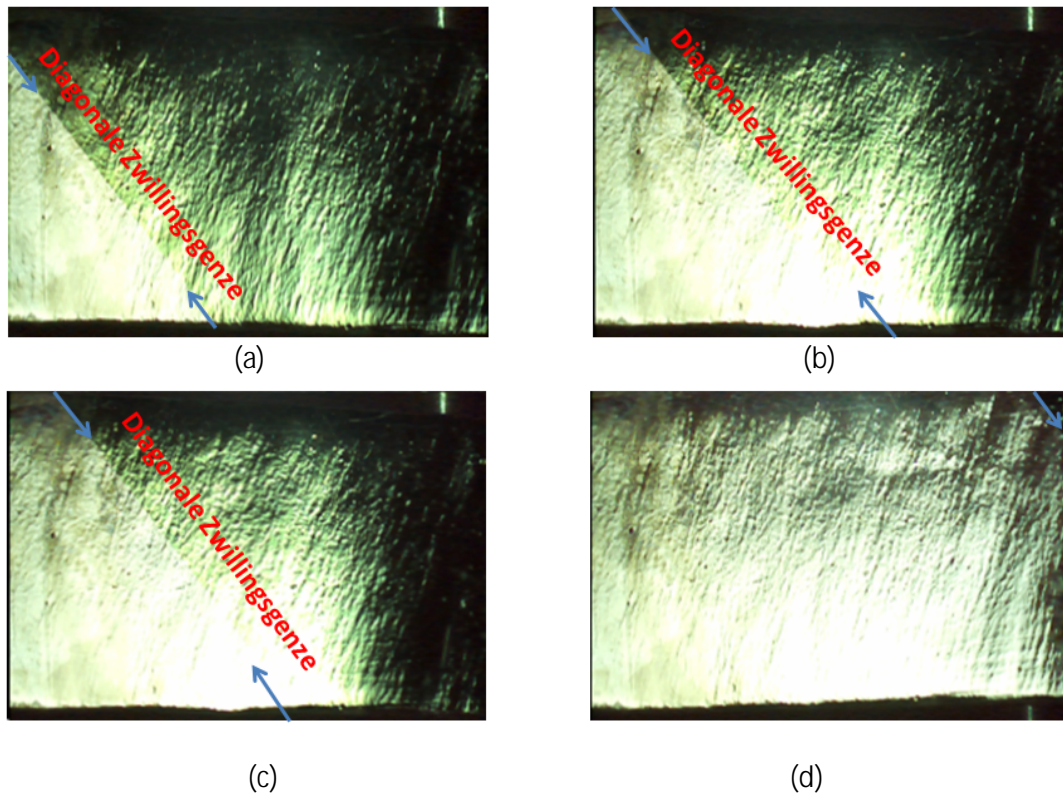


**Abbildung 4.3:** Ein DIC-Profil der untersuchten Fläche der Ni-Mn-Ga-150c Folie unter Zugbelastung. Die diagonalen Zwillingsgrenzen werden durch schwarze Linien dargestellt. Sie sind diagonal zu Folienkante und parallel zu einander ausgerichtet.

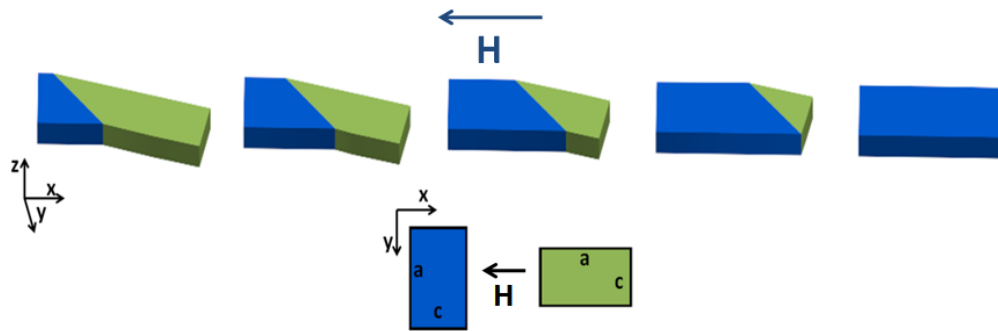
Die Kanten dieser Dehnungsbänder entsprechen den diagonalen Zwillingsgrenzen, die unterschiedlich ausgerichtete Varianten voneinander trennen. Die grün markierten Flächen, die noch nicht ausgedehnt sind, entsprechen der martensitischen Variante, bei der die kurze  $c$ -Achse in  $x$ -Richtung (Zugrichtung) ausgerichtet ist. Der ausgedehnte Bereich wird durch die rot markierte Fläche dargestellt. Sie entspricht der Variante mit der bereits umorientierten Kristallstruktur, bei der die lange  $a$ -Achse bereits in die Zugrichtung ausgerichtet ist. Ausgehend von den DIC-Auswertungen kann man feststellen, dass die Bewegung der Zwillingsgrenzen an der Fixierstelle der Folie verhindert wird. Deswegen bleibt der Bereich im linken unteren Teil der Dehnungskarte gelbgrün und nicht rot so wie im restlichen Teil, wo die Umorientierung der Kristallstruktur durch die Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenze erzeugt wurde.

Die Spannungszosillationen, die in der Zugmessung deutlich zu sehen sind, entstehen bei der Bewegung oder Nukleation der Zwillingsgrenzen. Der Grund dafür sind Oberflächendefekte, die als Pinningzentren wirken und somit die Bewegung der Zwillingsgrenzen verhindern, was zu lokalen Spannungserhöhungen führt. In Abb. 4.4 sind die optischen Aufnahmen dargestellt, die bei der magnetisch induzierten Kontraktion der Folie aufgenommen wurden. In der untersuchten Fläche konnte die Bewegung einer einzi-

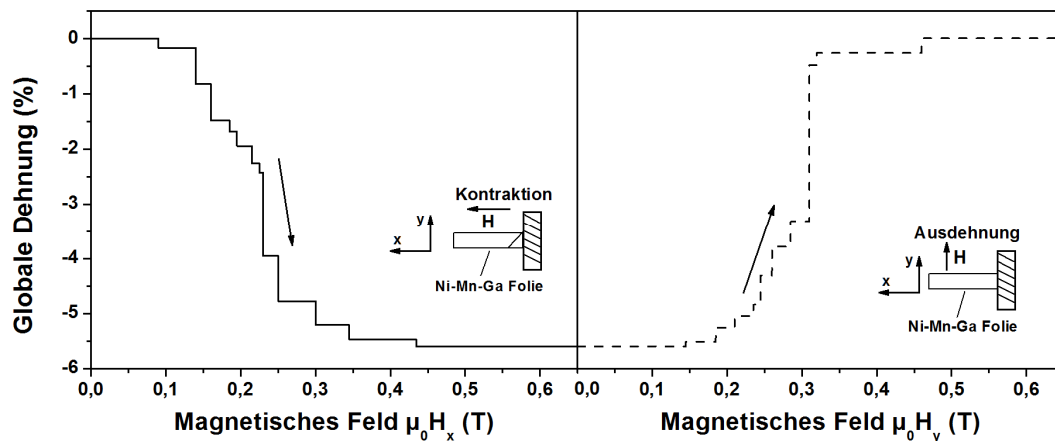
gen diagonalen Zwillingsgrenze beobachtet werden. Ihre Orientierung bleibt in diesem Fall wie bei der mechanisch induzierten Bewegung auch erhalten. In Abb. 4.5 ist die magnetisch induzierte Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenze schematisch dargestellt. Die Kennlinien der magnetisch induzierten Ausdehnung und Kontraktion sind in Abb. 4.6 gezeigt.



**Abbildung 4.4:** Die Bildreihe zeigt die Oberfläche der Ni-Mn-Ga-150c Folie bei magnetischer Kontraktion. Bei der Bewegung wird nur eine Zwillingsgrenze beobachtet, die durch eine einzige Ebene dargestellt werden kann. Ihre diagonale Ausrichtung bezüglich der langen Folienkante bleibt bei der Bewegung erhalten.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung der magnetisch induzierten Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenze. Die diagonale Zwillingsgrenze kann durch eine einzige Zwillingsebene dargestellt werden, die sich durch die ganze Folie bewegt. Die MIR verläuft in der xy-Ebene.



**Abbildung 4.6:** Magnetisch induzierte Dehnung der Ni-Mn-Ga-150c Folie als Funktion des magnetischen Feldes.

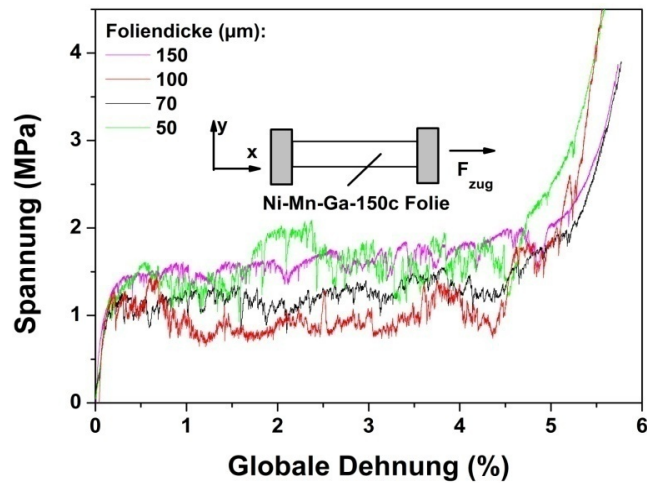
Die Ausdehnung entspricht hier der gestrichelten Linie. Die Kontraktion wird entsprechend durch die durchgezogene Linie dargestellt. Sowohl bei der Kontraktion als auch bei der Ausdehnung werden signifikante Sprünge in der Charakteristik beobachtet. Bei der Kontraktion verläuft die MIR im Feldbereich zwischen 0,14 und 0,344 T. Bei der Ausdehnung steigt die kritische Feldstärke auf 0,17 T. Die MIR verläuft dabei im Feldbereich zwischen 0,18 und 0,330 T. Die magnetische Dehnungsänderung erreicht etwa 5,6 %. Die magnetisch induzierte Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenze führt

zur gleichzeitigen Deformation der Folie in der x-y Ebene. Die gezeigte globale Dehnung wird nur in die x-Richtung gemessen, die Bewegung der Folie in die y-Richtung wird dabei nicht berücksichtigt.

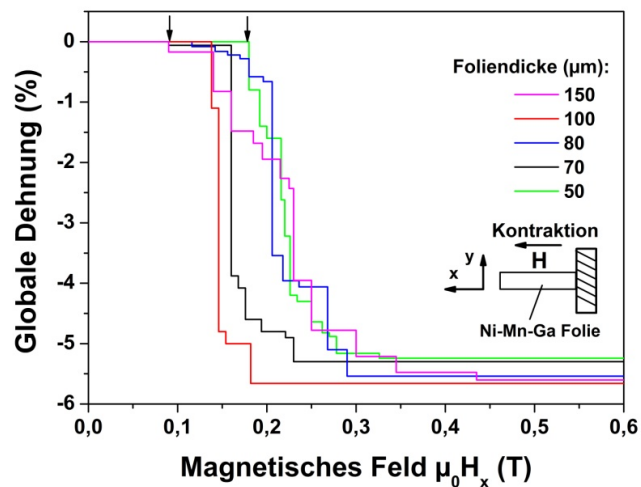
Im Vergleich zur Zugmessung wird bei der magnetischen Messung eine um etwa 0,4 % höhere Dehnung erzielt. Die höhere magnetische Dehnung kann durch die einseitige Fixierung der Folie erklärt werden. In diesem Fall wird die Umorientierung der Kristallstruktur nur an einem Ende der Folie verhindert. Das andere Ende bleibt frei beweglich und kann vollständig umorientiert werden. Bei der mechanischen Zugbelastung wird die Folie dagegen an beiden Enden fixiert, somit wird die Umorientierung an beiden Enden verhindert.

Die Erzeugung der diagonalen Zwillingsgrenzen erfolgt auch bei anderen Folien im Einvariantenzustand durch Anlegen des magnetischen Feldes oder der uniaxiale mechanische Zugbelastung. In manchen Folien wird die Bewegung einer einzigen Zwillingsgrenze beobachtet, bei anderen mehrere. Die Ergebnisse der Zugmessungen an Folien, auf deren Oberfläche die Bewegung diagonaler Zwillingsgrenzen bei mechanischer und magnetischer Belastung beobachtet wird, sind für unterschiedliche Dicken in Abb. 4.7 zusammengefasst. Die kleinste Zwillingsspannung von etwa 0,9 MPa wird bei der Ni-Mn-Ga-100b Folie mit 100  $\mu\text{m}$  Dicke gemessen. Die Folie Ni-Mn-Ga-50b mit 50  $\mu\text{m}$  Dicke hat die größte Zwillingspannung von 1,6 MPa. In allen Fällen werden die Folien erst bis etwa 0,1-0,15 % elastisch gedehnt, dann folgt der quasi plastische Dehnungsbereich, wo sie bis 5,0-5,3 % gedehnt werden.

Die magnetischen Dehnungscharakteristiken sind in Abb. 4.8 für unterschiedliche Foliendicken zusammengefasst. Die kritischen magnetischen Feldstärken liegen im Bereich zwischen 0,14 und 0,18 T. Die absolute magnetische Dehnung von 5,7 % (sowol bei der Kontraktion als auch bei der Ausdehnung) wird bei der Folie Ni-Mn-Ga-100b mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  gemessen.



**Abbildung 4.7:** Mechanische Spannungs-Dehnungs-Kennlinien für Folien mit unterschiedlichen Dicken.



**Abbildung 4.8:** Magnetisch induzierte Dehnung von Ni-Mn-Ga Folien unterschiedlicher Dicke als Funktion des magnetischen Feldes.

Ausgehend von den in Abb. 4.7 und Abb. 4.8 gezeigten Messergebnissen wird festgestellt, dass die mechanischen und magnetischen Eigenschaften, die Zwillingspannung, die kritische magnetische Feldstärke und die maximale plastische Dehnung nicht signifikant von der Dicke der Ni-Mn-Ga Folie abhängen. Der Unterschied in der Zwillingspannung und in magnetischen

Dehnungsverläufen kann durch die unterschiedliche Qualität der Folien erklärt werden. Die Qualität der Folie bezüglich der MSM-Eigenschaften wird durch mikroskopische Gitterdefekte, oder makroskopische Unebenheiten und Kratzer auf der Folienoberfläche bestimmt. Je mehr Defekte die Folie enthält, desto stärker wird der MIR-Effekt verhindert. Die dünneren Folien haben noch dazu ein größeres Folienoberfläche –zu Volumen-Verhältnis. Deswegen haben Oberflächendefekte einen stärkeren Einfluss auf die Bewegung der Zwillingsgrenzen und das Dehnungsverhalten der Folie. Die Folien, deren Dicke kleiner als 70  $\mu\text{m}$  ist, verbiegen sich an den Fixierungsstellen unter ihrem Eigengewicht. Die Verbiegungen verhindern zusätzlich den MIR-Effekt und führen zur Reduzierung der magnetischen Dehnung. Deswegen zeigt die dünnste Folie hier die kleinste magnetische Dehnung. Allerdings ist der Unterschied von 0,2-0,3 % im Vergleich zu den dickeren Folien nicht signifikant. Es war auch möglich, einen MSM-Aktor auf Basis der Ni-Mn-Ga-50b Folie herzustellen. Er wird im fünften Kapitel vorgestellt.

In diesem Unterkapitel wurde die mechanisch und magnetisch induzierte Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenzen untersucht. Die Zwillingsspannung und die kritische magnetische Feldstärke, die für die Bewegung der Zwillingsgrenzen benötigt werden, hängen nicht signifikant von der Dicke der Folie ab, sondern werden im Wesentlichen von ihrer Kristallqualität und Rauigkeit der Oberfläche bestimmt. Bei der magnetisch und mechanisch induzierten Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenzen bleibt deren Orientierung erhalten.

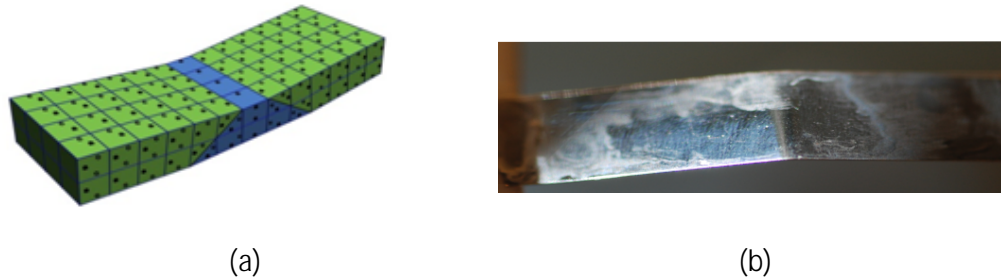
## 4.2 Senkrechte Zwillingsgrenzen

Die senkrechten Zwillingsgrenzen können ungefähr durch die (101) und  $(\bar{1}01)$  Kristallebenen (Abb. 2.15 im Kapitel 2.3.3) dargestellt werden. Eine Möglichkeit, solche Zwillingsgrenzen zu erzeugen, besteht in der mechanischen Biegung der Folie. Die Folie wird an beiden Enden geklemmt und in der Mitte aus der Ebene gebogen. Oberhalb einer bestimmten Belastungsgrenze entstehen an der Biegungsstelle Zwillingsgrenzen, die fast senkrecht



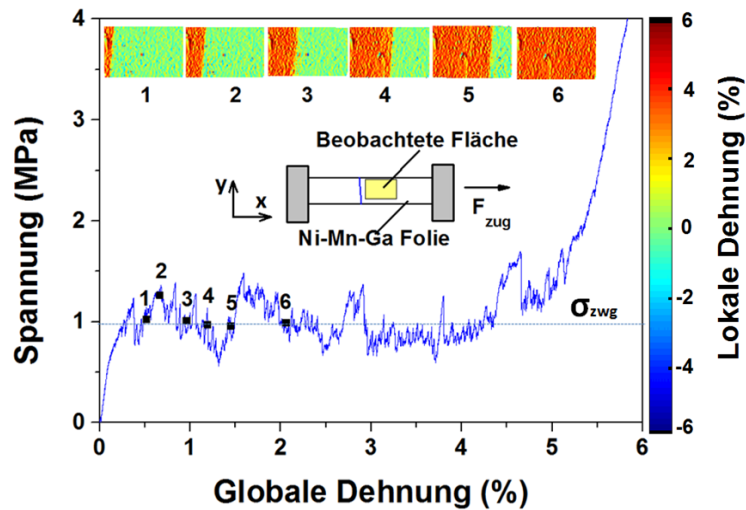
zur Folienkante ausgerichtet sind. Ihre Orientierung zur längeren Folienkante beträgt etwa  $82^\circ$ - $94^\circ$ . In Abb. 4.9a wird ein schematischer Aufbau der Kristallstruktur mit zwei senkrechten Zwillingsgrenzen dargestellt. In Abb. 4.9b ist eine optische Aufnahme der Folie nach der Biegung gezeigt. Unterschiedliche Varianten, die durch senkrechte Zwillingsgrenzen voneinander getrennt sind, sind hier blau und grün gezeichnet.

Die Bewegungen der senkrechten Zwillingsgrenzen unter mechanischer Belastung und in einem äußeren magnetischen Feld werden in diesem Abschnitt analysiert.



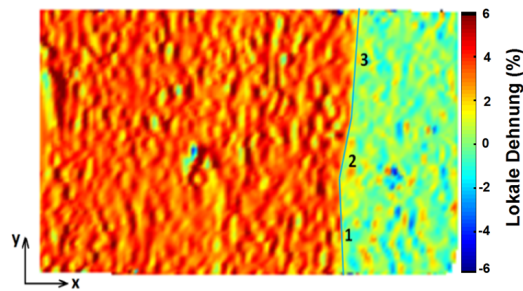
**Abbildung 4.9:** (a) Schematischer Aufbau der Kristallstruktur nach der Biegung. Die Zwillingsgrenze entsteht an der Stelle, wo zwei unterschiedliche Varianten (entsprechend mit Blau und Grün gezeigt) zusammenkommen. (b) Eine Aufnahme der Ni-Mn-Ga-150c Folie nach der Biegung.

In Abb. 4.10 sind die Messergebnisse der Zugmessung zusammen mit DIC-Auswertungen der Ni-Mn-Ga-150c Folie gezeigt. Die Zwillingspannung beträgt hier etwa 1,1 MPa, was um 0,4 MPa niedriger im Vergleich zur Zugmessung an der diagonalen Zwillingsgrenze ist. Aus den dazugehörigen Dehnungsprofilen folgt, dass sich die senkrechten Zwillingsgrenzen von der Verbiegungsstelle ausbreiten.



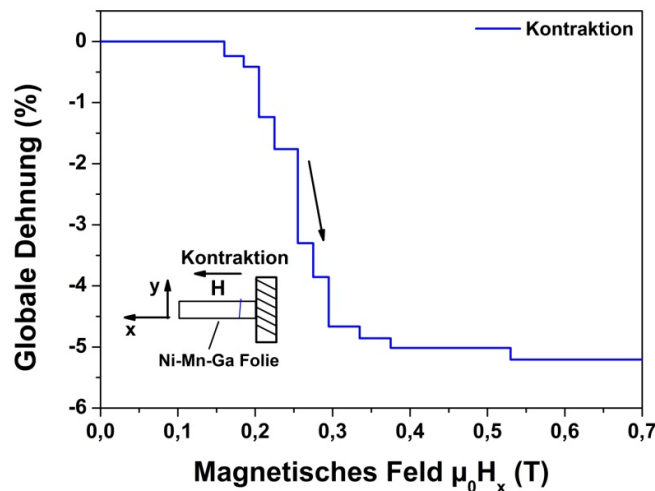
**Abbildung 4.10:** Mechanische Spannungs-Dehnungs-Charakteristik zusammen mit den dazugehörigen DIC-Dehnungsprofilen nach einer Biegung der Ni-Mn-Ga-150c Folie.

Ein typisches DIC- Profil ist in der vergrößerten Form in Abb. 4.11 dargestellt. Im Vergleich zu diagonalen Zwillingsgrenzen, die meistens nur eine Ebene zeigen, haben die senkrechten Zwillingsgrenzen eine deutlich kompliziertere Form. Sie können gleichzeitig aus mehreren Ebenen bestehen, die durch optische Mikroskopie deutlich zu erkennen sind. Die in Abb. 4.11 gezeigte Zwillingsgrenze besteht aus drei Ebenen, die entsprechend nummeriert sind. Die Anzahl und die Größe der jeweiligen Zwillingsebenen bleiben bei der Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze nicht konstant, so dass ihre makroskopische Ausrichtung bezüglich der Folienkante bei der Bewegung verändert wird. In anderen Arbeiten werden die Zwillingsgrenzen, die aus mehreren Ebenen bestehen und fast senkrecht auf einer Seite zur Probenkante ausgerichtet sind, als Zwillingsgrenze vom Typ 2 bezeichnet. Die hier beobachtete niedrigere Zwillingsspannung steht im Einklang mit dem Ergebnis an Typ 2 Zwillingsgrenzen in der Literatur [Chu13], [Str11].



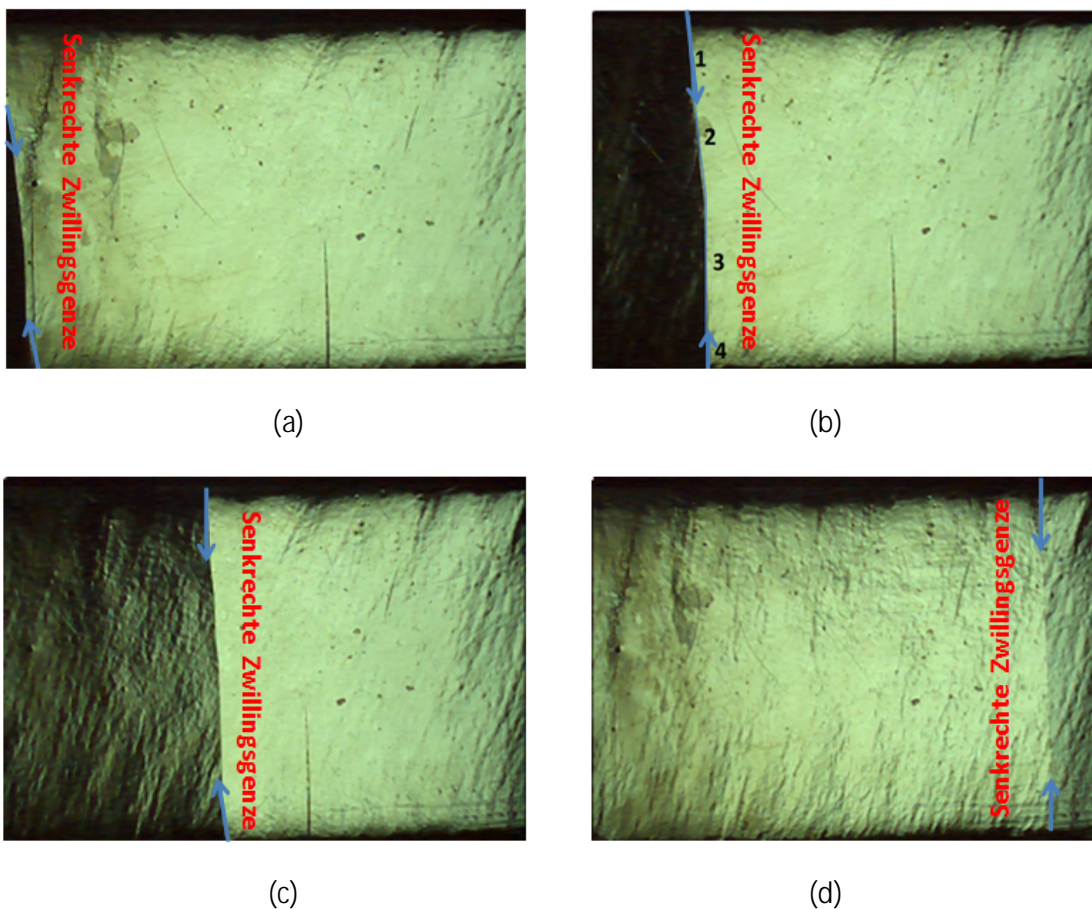
**Abbildung 4.11:** Ein DIC-Profil der untersuchten Fläche der Ni-Mn-Ga-150c Folie unter Zugbelastung. Die senkrechte Zwillingsgrenze wird durch die Linien (1,2,3) dargestellt.

Die Ausrichtung der senkrechten Zwillingsgrenzen erlaubt ihnen, deutlich näher an die Fixierungsstellen zu propagieren als diagonale Zwillingsgrenzen. In diesem Fall kann auch die Kristallstruktur in der Nähe von Fixierungen umorientiert werden, was zu einer höheren plastischen Dehnung führt. Die globale Dehnung in Abb. 4.10 ist allerdings kleiner als 6 %. Die kleinere Dehnung im Vergleich zum theoretischen Maximum kann auf Grund der plastischen Dehnung, die bereits bei der Verbiegung der Folie entsteht, und durch anders ausgerichtete Zwillingsgrenzen, die an den Fixierungsstellen vorhanden sind und daher die Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze verhindern, erklärt werden.



**Abbildung 4.12:** Magnetisch induzierte Deformation der Ni-Mn-Ga-150c Folie nach der Biegung. Die Kontraktion wird durch die Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze erzeugt.

Nach der mechanischen Zugmessung wird die Folie magnetisch zusammengezogen. Die entsprechende Kennlinie und der schematische Versuchsaufbau sind in Abb. 4.12 dargestellt. Die Folie beginnt sich bei der magnetischen Feldstärke von 0,15 T durch MIR zusammenzuziehen. Die Kontraktion verläuft in einem Feldbereich zwischen 0,15 T und 0,32 T und erreicht nach der Messung etwa -5,3 %. Der kleinere magnetische Dehnungsbetrag im Vergleich zum Maximum von 6% deutet auf nicht komplett umorientierte Bereiche der Folie hin.



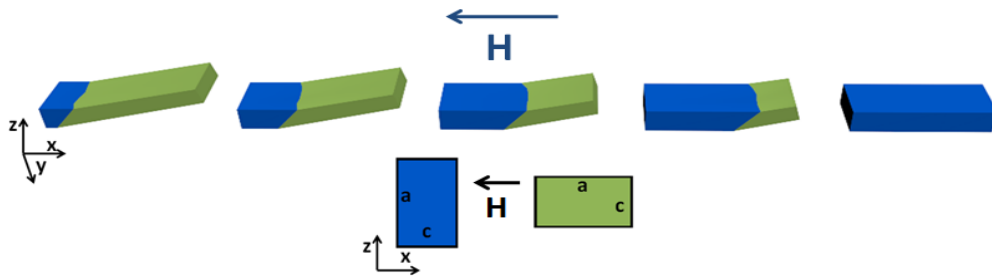
**Abbildung 4.13:** Aufnahmen der Folie im magnetischen Feld, während der Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze, die aus unterschiedlichen Ebenen (1,2,3,4) besteht.

Die Zwillingsgrenze bleibt nach der Messung im rechten Teil der Probe stehen. Dazu kommt noch ein Bereich in der Nähe der Fixierungsstelle, wo

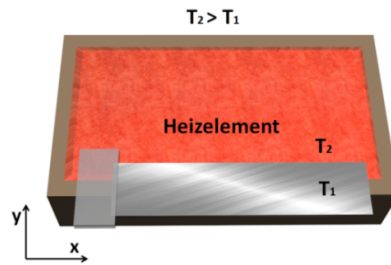
die Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze an der diagonalen Zwillingsgrenze verhindert ist. Bei weiteren darauffolgenden magnetischen Zyklen verschwindet die senkrechte Zwillingsgrenze komplett, so dass nur die diagonalen Zwillingsgrenzen beobachtet werden.

Die sprungartige Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze wird in Abb. 4.13 durch eine Reihe optischer Aufnahmen, die im mittleren Teil der Folienoberfläche bei der magnetischen Kontraktion aufgenommen wurden, gezeigt. In Abb. 4.13b ist deutlich zu erkennen, dass die senkrechte Zwillingsgrenze aus vier unterschiedlichen Ebenen besteht. Beim Vergleich zwischen Abb. 4.13b und 4.13c kann man feststellen, dass die Form der Zwillingsgrenze bei der Bewegung in diesem Abschnitt zuerst erhalten bleibt. Allerdings erfährt ihre Form eine Veränderung am Ende der untersuchten Oberfläche, wie in Abb. 4.13d gezeigt. Somit zeigen diese Aufnahmen, dass sich die Ausrichtung und die Form der senkrechten Zwillingsgrenzen bei der Bewegung verändern können.

In Abb. 4.14 ist die magnetisch induzierte Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze schematisch dargestellt.



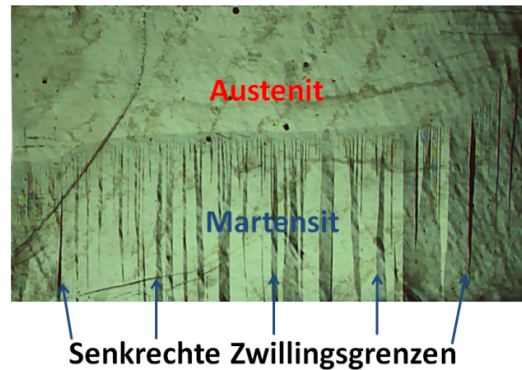
**Abbildung 4.14:** Schematische Darstellung der magnetisch induzierten Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze. Die senkrechte Zwillingsgrenze besteht aus unterschiedlichen Ebenen, die ihre Form bei der Bewegung ändern.



**Abbildung 4.15:** Schematischer Aufbau für die Erzeugung der senkrechten Zwillingsgrenzen durch die thermische Phasenumwandlung bei einer inhomogenen Temperaturänderung.

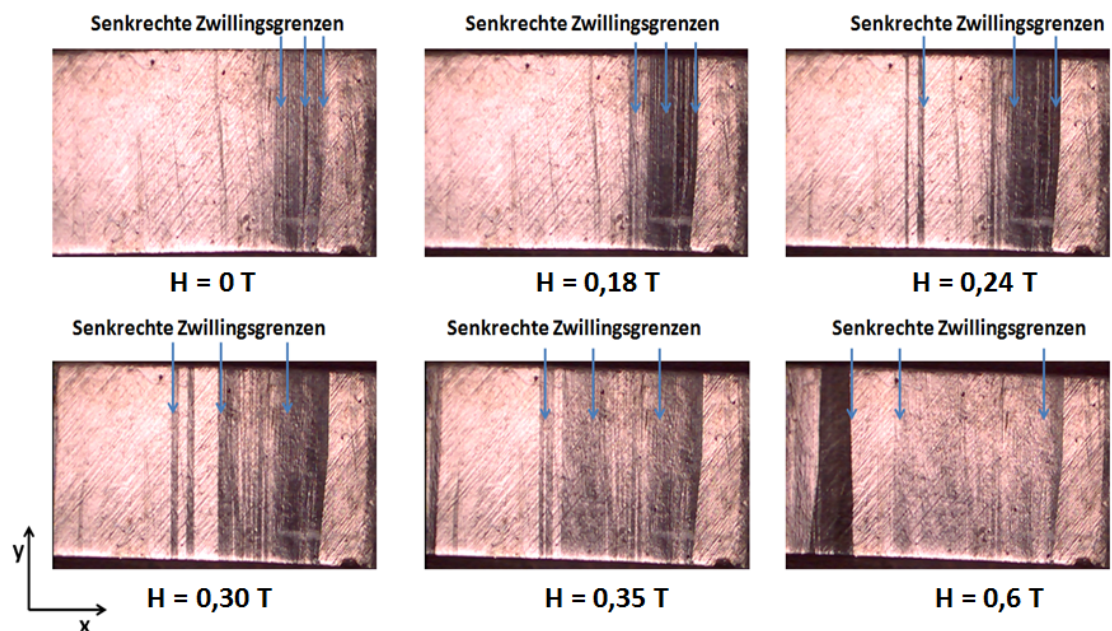
Eine andere Möglichkeit, senkrechte Zwillingsgrenzen zu erzeugen, besteht im inhomogenen Beheizen der Folie. Auf einer Seite berührt die Folie das Heizelement, der restliche Teil bleibt in der Luft frei beweglich. Der schematische Aufbau ist in Abb. 4.15 dargestellt.

Die Folie wird solange erhitzt, bis die Kristallstruktur in die austenitische Phase umgewandelt wird. Der Übergang zur austenitischen Phase wird auf Grund einer signifikanten Oberflächenänderung festgestellt. In der austenitischen Phase ist die Oberfläche glatt. Die Rauigkeit der Oberfläche, die durch martensitische Zwillingsstruktur zu Stande kommt, verschwindet in der austenitischen Phase. Beim darauf folgenden Abkühlen der Folie entsteht eine Phasenumwandlungsfront, die auf Grund des Temperaturgradienten von der kälteren Seite zur wärmeren Seite propagiert. Die Zwillingsgrenzen in der martensitischen Phase richten sich dabei in die Gradientenrichtung aus. Eine optische Aufnahme, die bei der Phasenumwandlung gemacht wurde, ist in Abb. 4.16 dargestellt. Der obere Teil der Folie ist glatt. Er befindet sich in der austenitischen Phase. Der untere Teil ist bereits in die martensitische Phase umgewandelt, was durch die ausgeprägte Zwillingsstruktur zu erkennen ist.



**Abbildung 4.16:** Optische Aufnahme der Ni-Mn-Ga-150c Folie bei der Phasenumwandlung. Senkrechte Zwillingsgrenzen bilden sich in der martensitischen Phase parallel zur Gradientenrichtung.

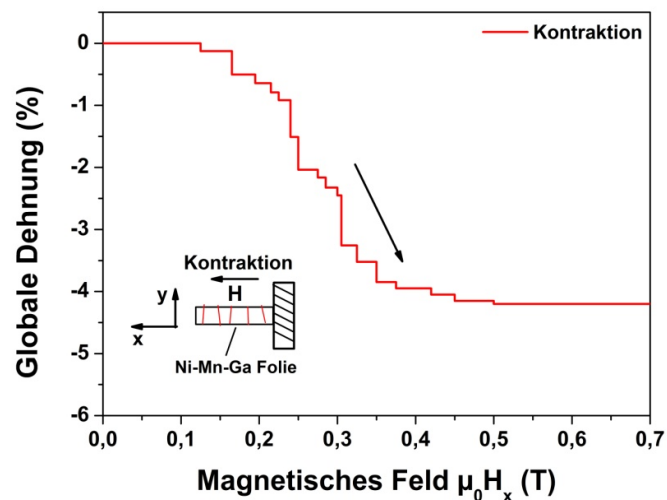
Die Entstehung und Ausrichtung der Zwillingsgrenzen bei der Phasenumwandlung wird mit dem Modell des adaptiven Martensits im Kapitel 6 beschrieben.



**Abbildung 4.17:** Die Aufnahmen zeigen die Oberfläche der Ni-Mn-Ga-150c Folie während der magnetischen Kontraktion. Mehrere Zwillingsgrenzen, die durch thermische Phasenumwandlung erzeugt werden, bewegen sich gleichzeitig. Nach der Messung bleibt ein Teil der Folie nicht umorientiert.

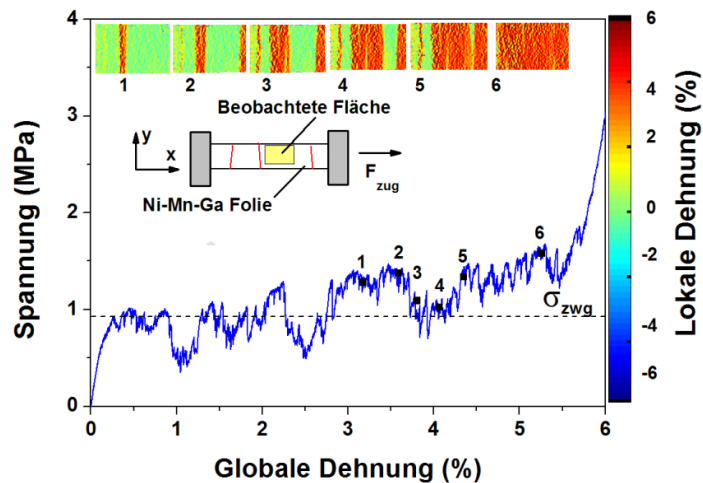
Nach der Umwandlung zur martensitischen Phase enthält die Folie am größten Teil der Oberfläche senkrechte Zwillingsgrenzen. Die Bereiche an den Fixierungsstellen zeigen zum Teil anders ausgerichtete Zwillingsstrukturen. Nach der Phasenumwandlung wird die Folie in einem magnetischen Feld zusammengezogen. Das Feld wird parallel zur längeren Folienkante (in x-Richtung) angelegt. Eine Reihe der Aufnahmen, die während der magnetischen Kontraktion gemacht wurden, sind in Abb. 4.17 dargestellt.

In diesem Fall kann man erkennen, wie sich mehrere Zwillingsgrenzen gleichzeitig bewegen. Dieses Verhalten führt zur Beobachtung in der magnetischen Dehnungscharakteristik (Abb. 4.18), die mehrere Kontraktionsschritte in einem Feldbereich zwischen 0,15 T und 0,39 T zeigt. Die magnetische Kontraktion, die nach 0,6 T erreicht wird, beträgt etwa -4,2 %. Dieser Dehnungsbetrag ist kleiner als das theoretische Maximum von 6 %, was durch den Multivariantenzustand der Probe, von dem die Messung startet, erklärt werden kann. Wie man an den Aufnahmen in Abb. 4.17 (0,6 T) sehen kann, bleibt die Probe nach der magnetischen Kontraktion immer noch in einem Multivariantenzustand.



**Abbildung 4.18:** Magnetisch induzierte Kontraktion der Ni-Mn-Ga-150c Folie, die nach der thermischen Phasenumwandlung erzeugt wird. Die Kontraktion kommt durch die Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenzen zustande.





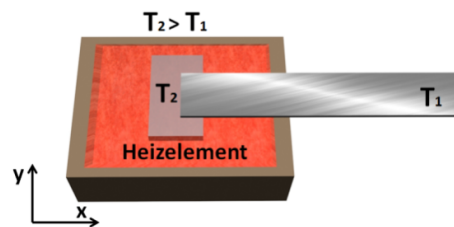
**Abbildung 4.19:** Mechanische Spannungs-Dehnungs-Charakteristik der Ni-Mn-Ga-150c Folie. Die senkrechten Zwillingsgrenzen werden durch thermische Phasenumwandlung erzeugt.

Nach der magnetischen Kontraktion wird die Folie mechanisch ausgedehnt. Die entsprechende Spannungs-Dehnungs-Kennlinie wird in Abb. 4.19 dargestellt. Die Folie dehnt sich zuerst elastisch aus. Wenn die Zugspannung von 1 MPa erreicht ist, wird die Folie quasiplastisch deformiert.

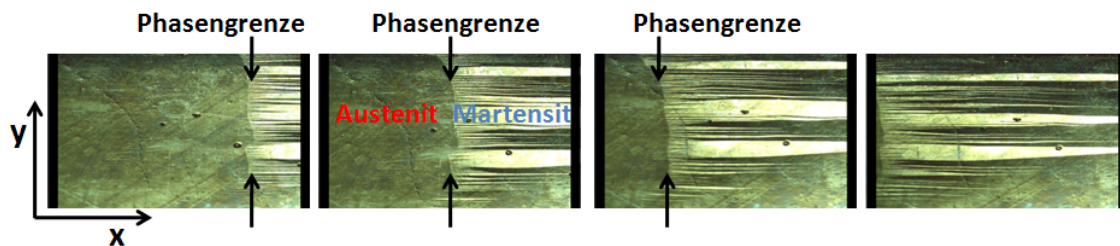
Die Dehnungskarten zeigen, dass in diesem Fall genauso wie bei der magnetischen Kontraktion mehrere Zwillingsgrenzen entstehen, die als rot markierte Dehnungsbänder in den DIC-Dehnungskarten dargestellt werden. Die Zwillingsgrenzen entstehen und bewegen sich in beiden Richtungen. Weil die Folie bei der magnetischen Messung nicht komplett zusammengezogen wird, beträgt die mechanische Dehnung etwa 5,7%. Allerdings ist dieser Wert höher als bei der Zugmessung, wo die senkrechten Zwillingsgrenzen mechanisch durch die Verbiegung der Probe erzeugt werden. Dies kann durch einheitlich ausgerichtete Zwillingsgrenzen erklärt werden. Alle beobachteten Zwillingsgrenzen sind senkrecht, somit gibt es kaum anders ausgerichtete Zwillingsgrenzen, die ihre Bewegung verhindern können. Die gemessene Zwillingsspannung beträgt in beiden Fällen etwa 1 MPa.

### 4.3 Parallele Zwillingsgrenzen

Die parallelen Zwillingsgrenzen können auch äquivalent zu den senkrechten Zwillingsgrenzen durch eine mechanische Verbiegung oder eine thermische Umwandlung der Folie erzeugt werden. Der schematische Versuchsaufbau für die thermische Erzeugung der parallelen Zwillingsgrenzen wird in Abb. 4.20 gezeigt.



**Abbildung 4.20:** Schematischer Aufbau zur Erzeugung der parallelen Zwillingsgrenzen durch thermische Phasenumwandlung mit Temperatur-gradient.



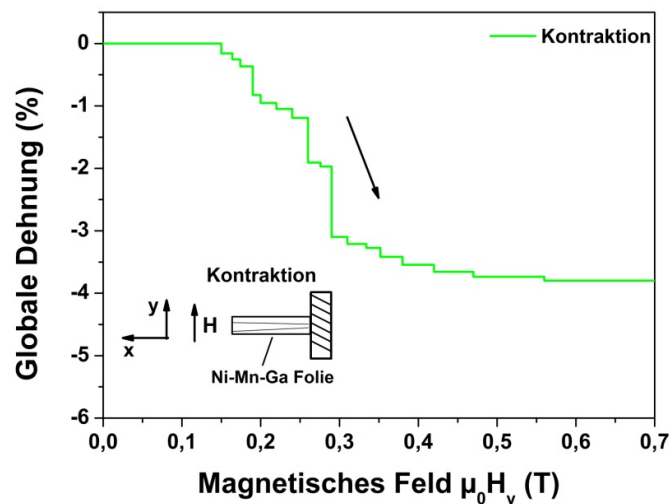
**Abbildung 4.21:** Optische Aufnahme der Folie Ni-Mn-Ga-150c bei der Phasenumwandlung. Die glatte Oberfläche im linken Teil der untersuchten Fläche entspricht der austenitischen Phase. Die martensitische Phase ist durch stark ausgeprägte Zwillingsstruktur zu erkennen. Die Zwillingsgrenzen sind fast senkrecht zur Phasengrenze ausgerichtet.

In diesem Fall wird die Folie nur an einem Ende zum Heizelement fixiert. Dabei bleibt die Folie außerhalb der Heizplatte frei beweglich. Der Temperaturgradient entsteht in diesem Fall entlang der Folie. Die Temperatur wird so lange erhöht, bis die Folie in die austenitische Phase umgewandelt ist. Dann wird die Heizung ausgeschaltet, und die Folie in der Luft abgekühlt. Die Phasenfront entsteht am kühleren Ende und propagiert durch die

ganze Folie, die Zwillingsgrenzen richten sich parallel zur Richtung des Temperaturgradienten aus. Unterhalb einer bestimmten Temperatur wandelt die Folie vollständig in den martensitischen Zustand um.

Die bei der Phasenumwandlung aufgenommenen Bilder sind in Abb. 4.21 dargestellt. Die martensitische Phase kann anhand mehrerer Zwillingsgrenzen erkannt werden. Die Oberfläche in der austenitischen Phase bleibt dagegen flach.

Um eine magnetische Kontraktion zu erreichen, wird das magnetische Feld senkrecht zur Folienkante eingeschaltet und von 0 T bis 0,7 T erhöht. Die entsprechende Kennlinie und der schematische Versuchsaufbau sind in Abb. 4.22 dargestellt.

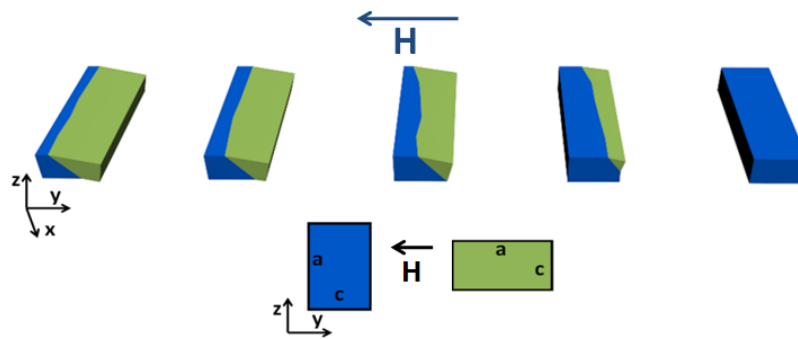


**Abbildung 4.22:** Magnetisch induzierte Kontraktion der Ni-Mn-Ga-150c Folie, die nach der thermischen Umwandlung durchgeführt wird. Die Kontraktion kommt durch die Bewegung der parallelen Zwillingsgrenzen zustande.

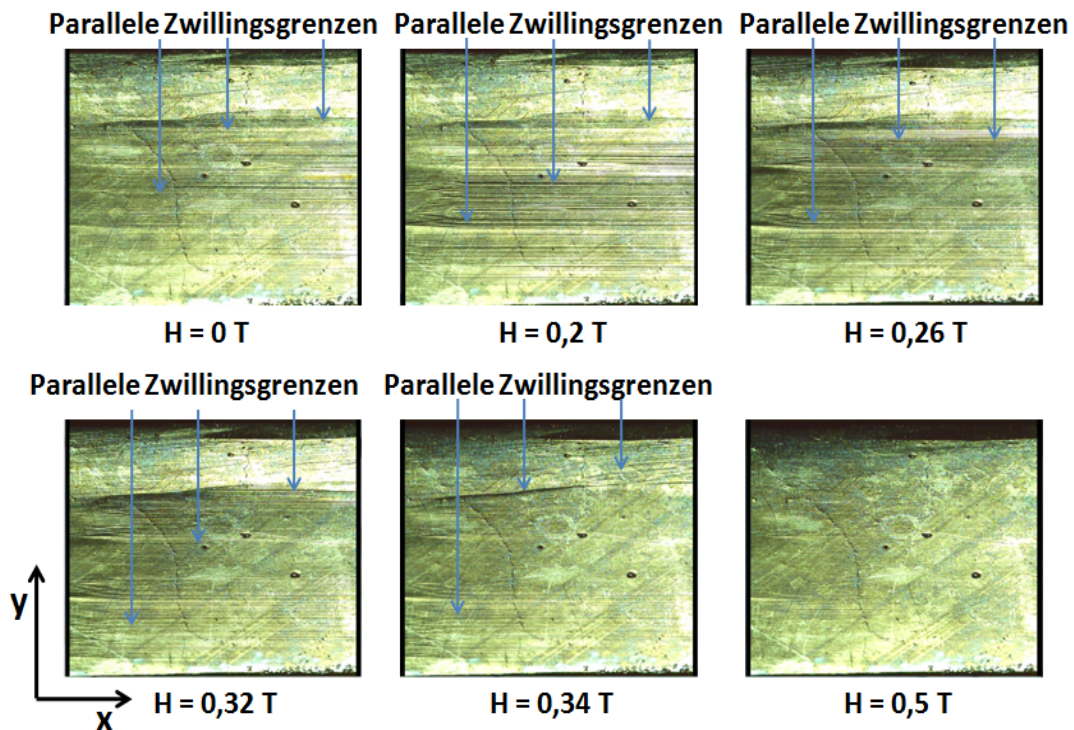
Die ersten Bewegungen der Zwillingsgrenzen entstehen bei der magnetischen Feldstärke von 0,15 T. Die Folie beginnt sich in der Breite zu verengen. Die Kontraktion der Folie verläuft auf Grund der Bewegung mehrerer Zwillingsgrenzen in vielen kleinen Schritten. Die magnetische Kontraktion

bleibt unter -4 %. Der kleinere Dehnungsbetrag kann auf Grund eines multivarianten Zustandes erklärt werden. Die magnetisch induzierte Kontraktion der Folie lässt sich nach jeder Phasenumwandlung wiederholen. Die Folie wird dabei nach jeder magnetischen Kontraktion durch Heizen wieder zum austenitischen Zustand gebracht. Bei der Phasenumwandlung dehnt sie sich in der Breite aus. Die Verbreiterung der Folie entsteht auf Grund der Differenz zwischen den kubischen Gitterzellen der austenitischen Phase und tetragonalen Gitterzellen in der martensitischen Phase, die bei der magnetischen Kontraktion mit den kurzen c-Achsen in der Breite ausgerichtet wurden.

In Abb. 4.23 ist die magnetisch induzierte Bewegung der parallelen Zwillingsgrenze schematisch dargestellt. Eine Reihe der optischen Aufnahmen, die die Bewegung von mehreren parallelen Zwillingsgrenzen bei der magnetischen Kontraktion zeigen, sind in Abb. 4.24 dargestellt.



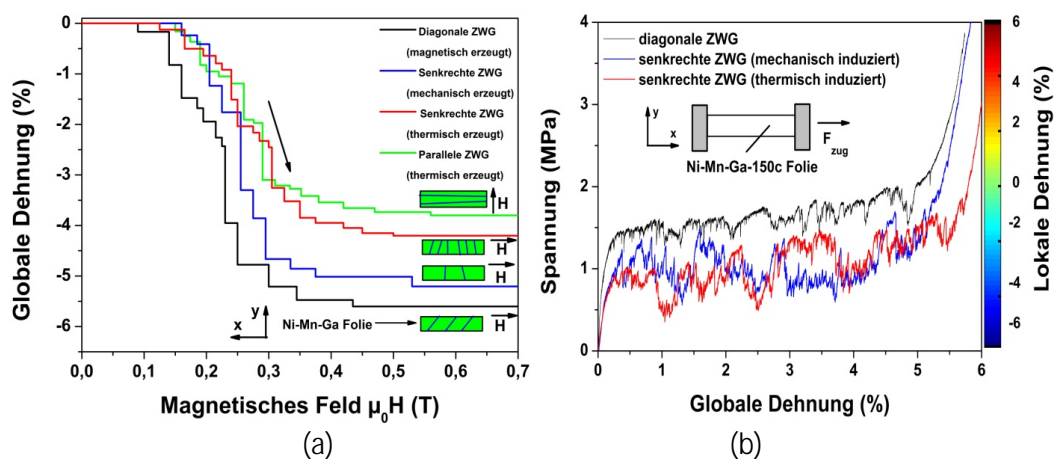
**Abbildung 4.23:** Schematische Darstellung der magnetisch induzierten Bewegung der parallelen Zwillingsgrenze. Die parallele Zwillingsgrenze besteht aus unterschiedlichen Ebenen, die ihre Form bei der Bewegung ändern können.



**Abbildung 4.24:** Die Aufnahmen zeigen die Folienoberfläche während der magnetischen Kontraktion. Mehrere Zwillingsgrenzen, die durch thermische Phasenumwandlung erzeugt wurden, bewegen sich gleichzeitig. Das magnetische Feld wird in y-Richtung angelegt.

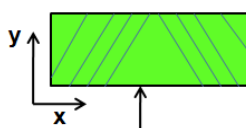


#### Zusammenfassung:

In diesem Kapitel wird am Beispiel der Ni-Mn-Ga-150c Folie gezeigt, wie Zwillingsgrenzen mit unterschiedlichen Ausrichtungen erzeugt und bewegt werden können. Magnetische und mechanische Eigenschaften der Folie werden somit in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Zwillingsgrenzen untersucht. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die entsprechenden Dehnungs-Kennlinien, die bei der mechanisch und magnetisch induzierten Bewegung der unterschiedlich ausgerichteten Zwillingsgrenzen entstehen, sind in Abb. 4.25 dargestellt.

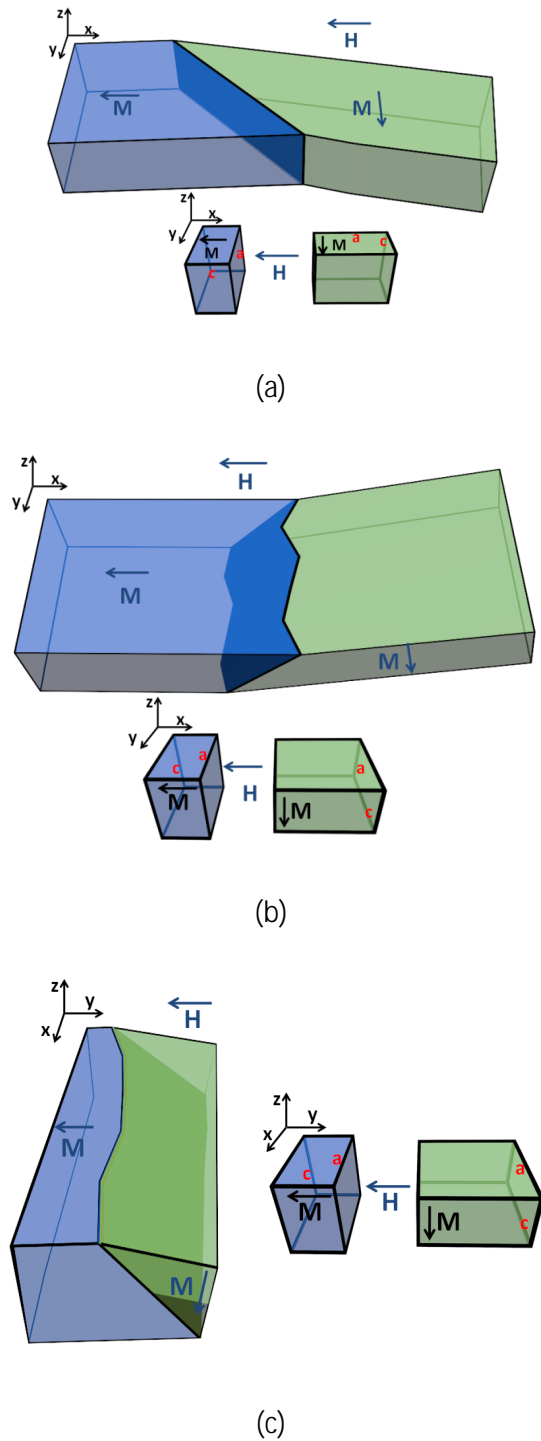


**Abbildung 4.25:** (a) Zusammenfassung der magnetisch induzierten Kontraktionen der Ni-Mn-Ga-150c Folie mit den unterschiedlich ausgerichteten Zwillingsgrenzen. (b) Zusammenfassung der Zugmessungen (Spannungs-Dehnungs-Charakteristiken) der Ni-Mn-Ga-150c Folie, die bei den unterschiedlich ausgerichteten Zwillingsgrenzen durchgeführt werden.

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Messergebnisse für die Ni-Mn-Ga150c Folie.

Zwillingsgrenzen	Diagonale	Senkrechte	Parallele
	 Ni-Mn-Ga Folie		
Zwillingsspannung	$\sigma = 1,5 \text{ MPa}$	$\sigma = 1,1 \text{ MPa}$	Nicht gemessen
Kritische Feldstärke	$H_x = 0,14 \text{ T}$	$H_x = 0,15 \text{ T}$	$H_y = 0,15 \text{ T}$
Magnetische Feldrichtung	$H_{xy}$	$H_{xz}$	$H_{yz}$

Alle drei Ausrichtungen der Zwillingsgrenzen sind schematisch in Abb. 4.26 gezeigt. Diagonale Zwillingsgrenzen bestehen aus einer einzigen Zwillings-ebene. Bei der magnetisch oder mechanisch induzierten Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenze bleibt die Ausrichtung der Zwillings-ebene erhalten. Die Umorientierung der  $c$ - $a$  Achsen verläuft dabei in der  $xy$ -Ebene.



**Abbildung 4.26:** Schematische Darstellung der in den untersuchten Ni-Mn-Ga Folien vorkommenden Zwillingsgrenzen: (a) diagonale, (b) senkrechte und (c) parallele. Diago-

nale Zwillingsgrenzen bestehen aus einer einzigen Zwillingsebene. Senkrechte und parallele Zwillingsgrenzen bestehen aus mehreren Zwillingsebenen.

Senkrechte und parallele Zwillingsgrenzen bestehen aus mehreren Zwillingsebenen, die ihre Form und Ausrichtung bei der Bewegung der Zwillingsgrenze ändern können. Die Umorientierung der c-a Achsen verläuft bei der Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenze in der xz-Ebene und bei parallelen Zwillingsgrenzen in der yz-Ebene.

Ausgehend von der Zusammenfassung der Messergebnisse für die magnetische Dehnung Abb. 4.25a kann man erkennen, dass MIR bei diagonalen Zwillingsgrenzen in kleineren Feldstärken als bei senkrechten und parallelen Zwillingsgrenzen stattfindet. Die magnetisch induzierte Umorientierung der martensitischen Varianten verläuft generell bei den in dieser Arbeit untersuchten Folien in der xy-Ebene energetisch günstiger.

Eine mögliche Ursache dafür ist die einfache Form der diagonalen Zwillingsgrenzen, die nur aus einer einzigen Ebene bestehen, im Vergleich zum komplizierteren Verlauf der senkrechten und parallelen Zwillingsgrenzen, die aus unterschiedlichen Ebenen bestehen. Die Magnetisierung ändert daher ihre Richtung entlang der Zwillingsgrenzen, die aus mehreren Ebenen bestehen [Str11]. Die Wirkung des magnetischen Feldes auf unterschiedliche Bereiche der Zwillingsgrenze, ist somit unterschiedlich je nach Ausrichtung der jeweiligen Zwillingsebene und der Magnetisierungsrichtung in diesem Bereich. Die Ausrichtung der Magnetisierung in manchen Bereichen ist energetisch günstiger bezüglich der Feldrichtung für die MIR-Erzeugung als in den anderen Bereichen.

Beim Anlegen der mechanischen Belastung spielen die Ausrichtungen der magnetischen Momente bezüglich der Belastungsrichtung keine Rolle. Die geometrische Ausrichtung der senkrechten Zwillingsgrenzen ist energetisch günstiger, weil sie fast senkrecht zur Belastungsrichtung ausgerichtet sind und nicht diagonal wie die diagonalen Zwillingsgrenzen.



Die Möglichkeit, die Zwillingsgrenzen unterschiedlich auszurichten, kann bei technischen Anwendungen von Vorteil sein. Abhängig von der Ausrichtung der Zwillingsgrenzen kann die Folie entweder in der Breite oder Länge verändert werden. So wird bei der Bewegung der parallelen Zwillingsgrenzen die Breite der Folie verändert, die Länge bleibt dabei erhalten. Bei der Bewegung der senkrechten Zwillingsgrenzen ändert sich die Länge, die Breite bleibt dagegen konstant. Die Bewegung der diagonalen Zwillingsgrenzen führt zu einer gleichzeitigen Veränderung in der Breite und der Länge der aktuierten Folie. Somit können die Zwillingsgrenzen mit einer oder anderen Ausrichtung abhängig von der erforderlichen Aktuierungsrichtung erzeugt werden.

Die Aktuierung der Ni-Mn-Ga Folie mit den parallelen Zwillingsgrenzen ist energetisch vorteilhaft für die praktischen Anwendungen. In diesem Fall muss die für die Aktuierung benötigte magnetische Feldstärke von 0,4 T in die y-Richtung entlang der kürzeren Seite der Folie auf einer Länge von 2 mm erzeugt werden. Bei der Aktuierung der Folie mit den diagonalen und senkrechten Zwillingsgrenzen muss die magnetische Feldstärke von 0,4 T in die x-Richtung entlang der längeren Seite der Folie auf einer Länge von 12 mm erzeugt werden. D.h. das magnetische Feld muss in diesem Fall entlang einer sechs Mal höheren Länge erzeugt werden, was zu einem deutlich höheren Energieaufwand führt.

## 5. Magneto-Mechanische Aktuierung

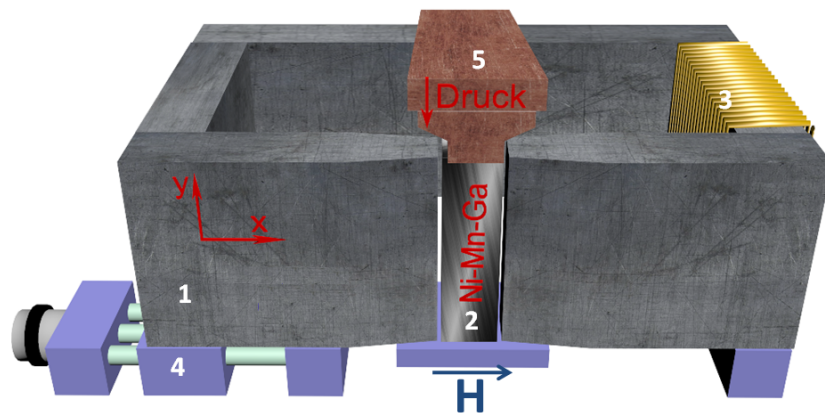
In diesem Teil wird die magneto-mechanische Aktuierung der einkristallinen Ni-Mn-Ga Proben beschrieben und deren Arbeitsdichte untersucht. Als Arbeitsdichte wird in diesem Fall die auf das Volumen der Probe bezogene Arbeit definiert, die bei der MIR gegen eine äußere mechanische Belastung geleistet wird. Für die Untersuchung werden vier Proben mit unterschiedlichen Abmessungen verwendet. Damit wird es möglich, Rückschlüsse auf die Abhängigkeit der Arbeitsdichte von der Probengröße zu ziehen. Die Abmessungen der Proben sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Bei den Volumenkristallen wird die mechanische Belastung durch eine Druckkraft auf eine Seitenfläche ausgeübt. Bei der Folie würde der Druck zur Verbiegung der Probe führen, deswegen wird in diesem Fall eine Zugspannung angelegt. Außer der Aktuierung und der Arbeitsdichte wird noch auf die Untersuchung weiterer Eigenschaften wie die maximale Umorientierungsgeschwindigkeit und die kritische magnetische Feldstärke in Abhängigkeit der mechanischen Belastung eingegangen.

### 5.1 MIR-Aktuierung bei mechanischer Druckbelastung

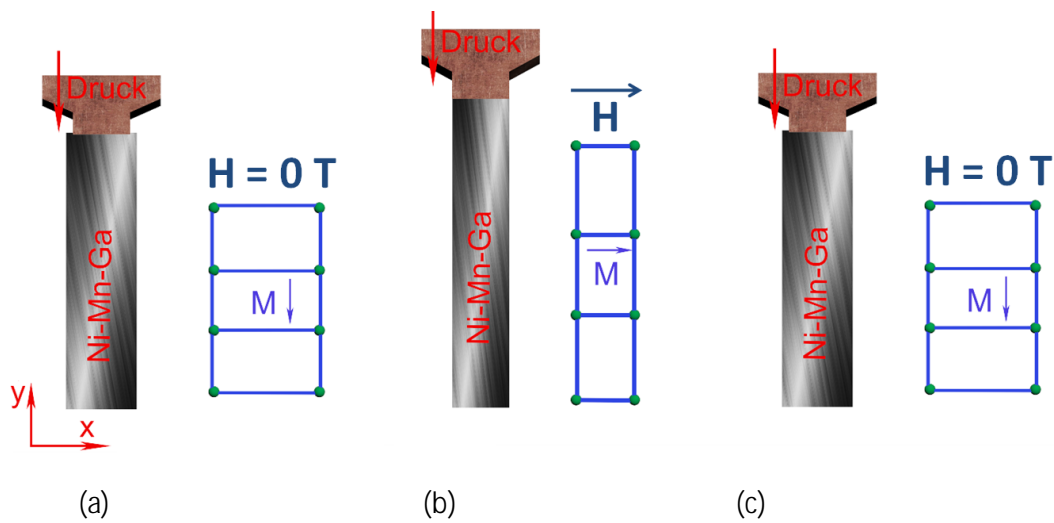
Die Messanordnung für die Untersuchungen der Aktuierung und Arbeitsdichte einer Volumenkristallprobe Ni-Mn-Ga-v1 ist in Abb. 5.1 dargestellt. Sie besteht aus einem magnetischen Kreis (1) mit einer Öffnung in der Mitte, in die die Probe (2) eingebaut wird. Die Breite der Öffnung wird mit einem verstellbaren Mikrometertisch (4) eingestellt. Der magnetische Kreis besteht aus einer magnetischen Eisenlegierung. Das magnetische Feld wird durch eine Kupferspule (3) erzeugt. Die magnetische Feldstärke erreicht etwa 0,55 T in der Mitte der Öffnung, wenn ein Strom von 8 A an der Spule angelegt und die Breite der Öffnung auf 3 mm eingestellt wird. Um eine Überhitzung der Spule zu vermeiden, wird der Strom nur pulsartig angelegt. Das magnetische Feld wird für 2 Sekunden in x-Richtung senkrecht zur längeren Seite der Probe eingeschaltet, so dass durch MIR die kurzen c-

Achsen in die x-Richtung und die langen a-Achsen in die y-Richtung ausgerichtet werden. Die Probe wird dabei in y-Richtung ausgedehnt.

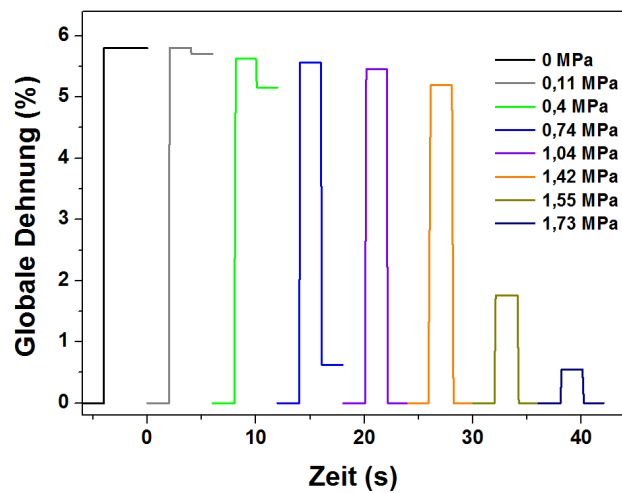
Die mechanische Belastung wird auf der oberen Seite der Probe mit einem Stempel angelegt. Das Gewicht des Stempels kann variiert werden, so dass die Arbeitsdichte bei unterschiedlichen Druckbelastungen gemessen werden kann. Der Stempel und die Gewichte werden aus einer nichtmagnetischen Messinglegierung hergestellt. Somit wird die magnetische Umorientierung in der Probe nicht beeinflusst. Das Funktionsprinzip dieser Messanordnung ist schematisch in Abb. 5.2 gezeigt. Am Anfang befindet sich die Probe in einem Einvariantenzustand, bei dem die kurzen c-Achsen in die Belastungsrichtung liegen (Abb. 5.2a). Im zweiten Schritt wird die Probe magnetisch ausgedehnt, indem das magnetische Feld senkrecht zur längeren Seite der Probe in x-Richtung (Abb. 5.2b) eingeschaltet wird. Nach dem Ausschalten des Feldes wird die Probe mechanisch durch die Wirkung des angelegten Gewichtes zurückgestellt (Abb. 5.2c).



**Abbildung 5.1:** Messanordnung für die Untersuchung der Arbeitsdichte in der Volumen-kristallprobe Ni-Mn-Ga-v1. Sie besteht aus folgenden Teilen: (1) Magnetischer Kreis, (2) Ni-Mn-Ga Volumenkristallprobe, (3) Spule, (4) Mikrometertisch, (5) Stempel.



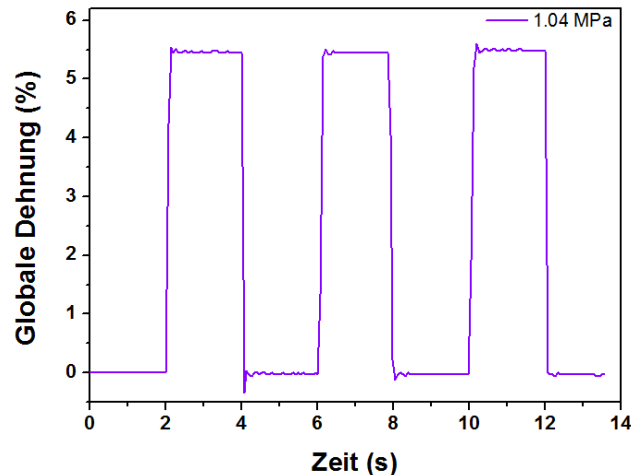
**Abbildung 5.2:** Funktionsprinzip der Messanordnung zur Untersuchung der Arbeitsdicke in Volumenkristallproben.



**Abbildung 5.3:** Magneto-mechanische Dehnung der Ni-Mn-Ga-v1 Volumenkristallprobe in Abhängigkeit der äußeren Belastung. Das magnetische Feld wird alle 2 Sekunden eingeschaltet.

Um die Probe nach jedem Messzyklus in den einvarianten Anfangszustand zu bringen, wird der Druck des Stempels auf 3 MPa erhöht und für 4 Sekunden angelegt. Die Zwillingspannung der Probe beträgt etwa 0,9 MPa, deswegen kann die Ni-Mn-Ga Probe durch Drücken in einen Einvarianten-

zustand gebracht werden. Die Messergebnisse für unterschiedliche Druckbelastungen sind in Abb. 5.3 zusammengefasst.



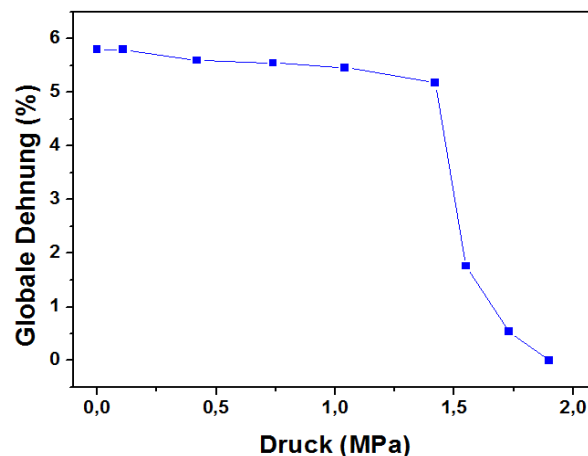
**Abbildung 5.4:** Magneto-mechanische Dehnung der Ni-Mn-Ga-v1 Volumenkristallprobe bei einem Druck von 1.04 MPa. Die maximale magnetische Dehnung von etwa 5,4 % wird reproduzierbar erreicht.

Die erste Messung wird ohne mechanische Belastung durchgeführt. Die maximale Dehnung beträgt hier etwa 5,8 %. Der Bereich nahe der Unterseite der Probe ist mit dem Substrat verklebt. Er wird daher nicht umorientiert, und trägt nicht zur magnetischen Dehnung bei. Bei der zweiten Messung wird ein mechanischer Druck von 0,11 MPa angelegt. Dieser Druck entspricht dem Gewicht des Stempels. Dieser Druck ist jedoch zu klein, um die mechanische Umorientierung der Varianten zu bewirken. Deswegen bleibt die Probe nach Ausschalten des Feldes fast vollständig im ausgedehnten Zustand. Die entsprechende Kennlinie wird in Abb. 5.3 in der grauen Farbe dargestellt. Bei den weiteren Messungen wird der mechanische Druck schrittweise erhöht. Erst wenn ein Druck von 1,04 MPa erreicht ist, wird die Probe nach Ausschalten des Feldes wieder durch mechanisch induzierte Umorientierung der Varianten in den Anfangszustand gebracht. Die maximale magnetische Dehnung beträgt dabei etwa 5,4 %. Das Verhalten der Probe bleibt bei wiederholten Messzyklen stabil, d.h. die Dehnung von 5,4 % wird bei weiteren Zyklen reproduzierbar erreicht (Abb. 5.4). Die

mittlere Geschwindigkeit, mit der die Probe ausgedehnt wird, beträgt etwa 16 mm/s. Diese Geschwindigkeit wird mit der Hochgeschwindigkeitskamera von der Firma KEYENCE mit Hilfe der Punkt-Tracking Methode gemessen.

Beim weiteren Erhöhen des Druckes bis 1,42 MPa wird eine kleine Veränderung der maximalen magnetischen Dehnung beobachtet. Erst wenn der Druck 1,55 MPa überschreitet, wird eine signifikante Abnahme der Dehnung festgestellt. Beim Druck von 1,9 MPa wird keine magnetische Dehnung mehr gemessen. Dies deutet darauf hin, dass die kritische mechanische Blockierungsspannung überschritten ist. Diese Situation entsteht, wenn die magnetische Anisotropieenergie  $E_{ma}$  kleiner als die mechanische Energie  $E_{mech}$  ist. Diese ergibt sich aus dem Produkt der plastischen Dehnung, die durch Umorientierung der Kristallstruktur entstehen würde, und der Spannung, die sich aus Zwillingsspannung und angelegter Druckbelastung ergibt. Diese Situation wird durch Formel 5.1 beschrieben.  $\sigma_{ZWG}$  entspricht dabei der Zwillingsspannung und  $\sigma_{ext}$  ist die äußere Belastung.

$$\Delta E_{mag} = E_{ma} \leq E_{mech} = \epsilon_0 * (\sigma_{ZWG} + \sigma_{ext}) \quad (5.1)$$

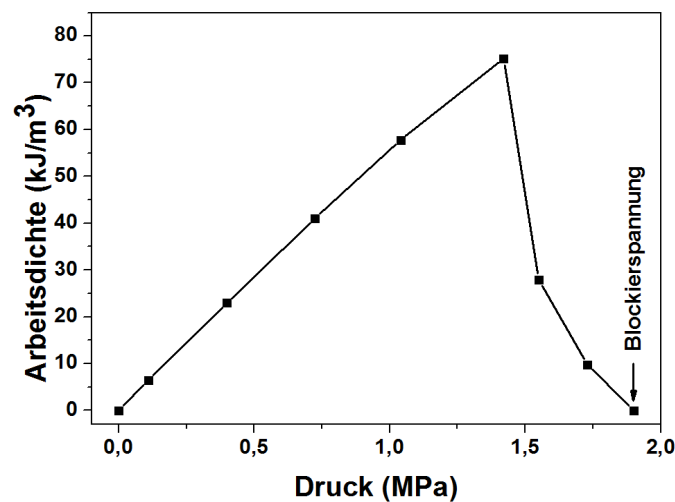


**Abbildung 5.5:** Maximale magnetische Dehnung der Ni-Mn-Ga-v1 Probe in der Abhängigkeit einer äußeren Druckbelastung.

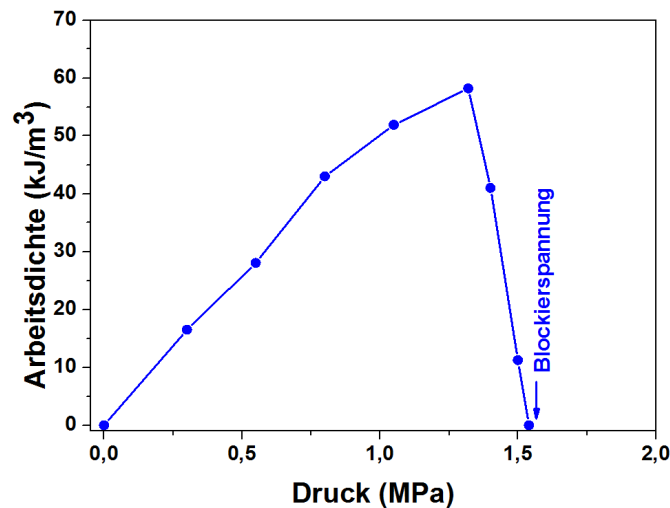
In diesem Fall kann die Kristallstruktur nicht mehr magnetisch umorientiert werden und das Anlegen des magnetischen Feldes führt nur zur Rotation der magnetischen Momente. In Abb. 5.5 wird die Abhängigkeit der maximalen magnetischen Dehnung von der mechanischen Belastung dargestellt. Ausgehend von diesen Daten wird die Arbeitsdichte  $A/V$  berechnet (5.2).

$$A/V = \frac{\sigma * \Delta l}{l_0} \quad (5.2)$$

wobei  $\sigma$  für die angelegte Druckbelastung steht, und  $l_0$  und  $\Delta l$  der ursprünglichen Länge der Probe und der Längenänderung entsprechen, die durch MIR erzeugt wird. Das Ergebnis ist in Abb. 5.6 gezeigt. Dadurch, dass sich die magnetische Dehnung bei Druckerhöhung bis 1,42 MPa kaum ändert, zeigt die Arbeitsdichte in diesem Belastungsbereich einen kontinuierlichen Anstieg. Der maximale Wert der Arbeitsdichte von  $75,2 \text{ kJ/m}^3$  wird bei 1,42 MPa festgestellt. Eine weitere Erhöhung des Druckes führt zur signifikanten Abnahme der magnetischen Dehnung und der Arbeitsdichte.



**Abbildung 5.6:** Arbeitsdichte der Ni-Mn-Ga-v1 Probe in Abhängigkeit von der äußeren Belastung.



**Abbildung 5.7:** Arbeitsdichte der Ni-Mn-Ga-v2 Probe in Abhängigkeit von der äußeren Belastung.

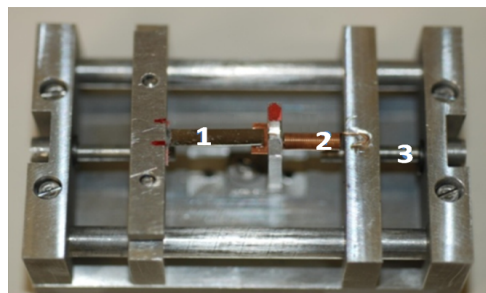
Eine ähnliche Messanordnung wird auch zur Untersuchung der kleineren Volumenkristallproben Ni-Mn-Ga-v2 verwendet. Die Abhängigkeit der Arbeitsdichte vom mechanischen Druck ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die Arbeitsdichte zeigt einen maximalen Wert von  $57,8 \text{ kJ/m}^3$  bei  $1,30 \text{ MPa}$ .

Im Vergleich zur größeren Probe sind die Arbeitsdichte und die Blockierspannung bei der kleineren Probe geringer. Eine mögliche Ursache ist der größeren Einfluss der Randbedingungen und der Reibung auf die magneto-mechanische Dehnung der Probe. Bei der Probe mit kleinerem Volumen spielt das Verhältnis Oberfläche/Volumen eine größere Rolle. Je größer das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen ist, desto stärker ist der Einfluss der Oberflächendefekte auf die Umorientierung der martensitischen Varianten und dementsprechend auf die magneto-mechanische Dehnung der Probe.



## 5.2 MIR-Aktuierung in Ni-Mn-Ga Folien bei mechanischer Zugbelastung

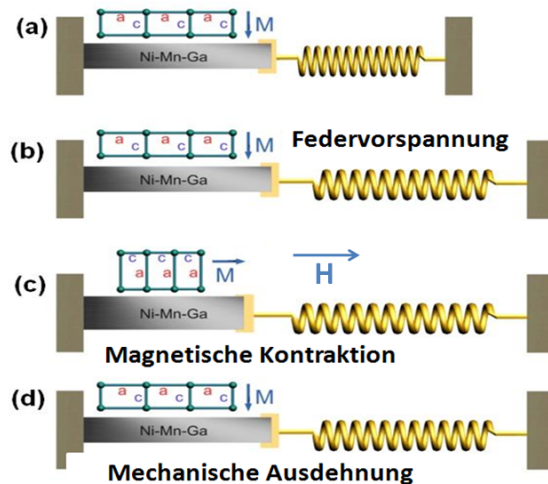
Die Messanordnung zur Untersuchung der MIR-Aktuierung und der Arbeitsdichte der Ni-Mn-Ga Folien ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die mechanische Belastung wird in diesem Fall durch eine Zugfeder erzeugt, die aus einer nicht magnetischen Legierung  $\text{CuSn}_6$  besteht. Die Einstellung der gewünschten Federvorspannung erfolgt durch eine Mikrometerschraube. Bei der Messung befindet sich die ganze Messanordnung zwischen zwei Spulen, die aktiv mit Wasser gekühlt werden. Ihre Stromstärke wird schrittweise mit einer Rate 0,2 A/s zwischen 0 und 35 A variiert. Dadurch wird eine schrittweise Erhöhung des magnetischen Feldes von 0 bis 0,7 T erreicht.



**Abbildung 5.8:** Messanordnung zur Untersuchung der MIR-Aktuierung der Ni-Mn-Ga Folien (1). Die mechanische Belastung wird durch Vorspannung der  $\text{CuSn}_6$  Feder (2) erzeugt. Die Einstellung der Vorspannung erfolgt durch eine Mikrometerschraube (3).

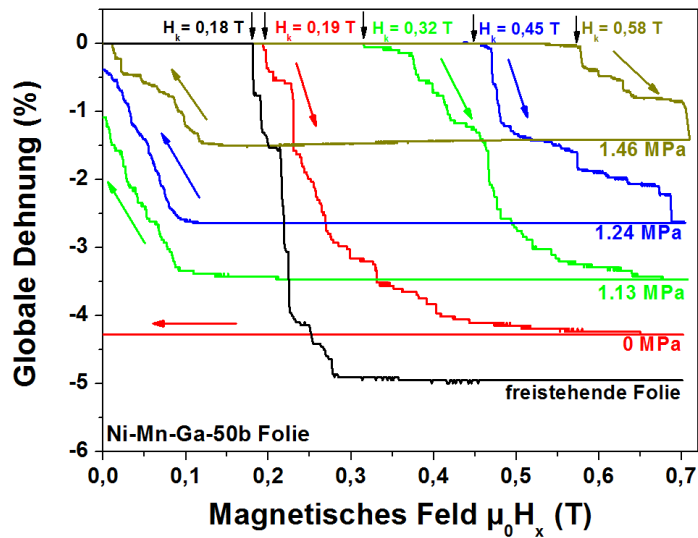
Das Funktionsprinzip der Messanordnung ist in Abb. 5.9 dargestellt. Die Folie befindet sich vor jeder Messung in einem Einvariantenzustand, in dem die langen a-Achsen entlang der Folie ausgerichtet sind (Abb. 5.9a). Dann wird die Vorspannung der Feder auf einen bestimmten Wert eingestellt (Abb. 5.9b). Beim darauffolgenden Anlegen des Feldes kommt es zur Kontraktion der Folie, die durch magnetisch induzierte Ausrichtung der kurzen c-Achsen entlang der Folie hervorgerufen wird. Durch die Kontraktion der Folie erfolgt eine weitere Vorspannung der Feder (Abb. 5.9c). Wenn das angelegte Feld wieder verringert wird, kommt es aufgrund der Federspannung zur mechanisch induzierten Umorientierung der Kristallstruktur, bei

der die langen a-Achsen wieder in die x-Richtung eingestellt werden. Die Folie dehnt sich dabei aus (Abb. 5.9d).



**Abbildung 5.9:** Funktionsprinzip der Messanordnung zur Untersuchung der MIR-Aktuierung der Ni-Mn-Ga Folien [Kre12].

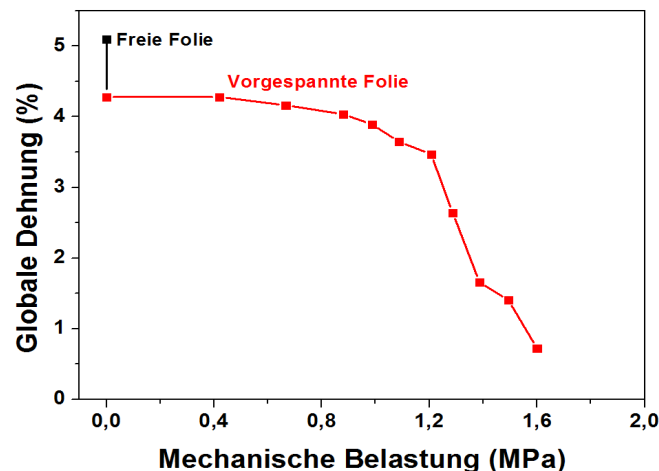
Um die Folie nach jedem Messzyklus in einen Einvariantenzustand zurückzubringen, wird ein magnetisches Feld von 0,7 T senkrecht zur längeren Seite der Folie angelegt. In Abb. 5.10 werden die Messergebnisse der Ni-Mn-Ga-50b Folie, die eine Dicke von nur 50  $\mu\text{m}$  besitzt, dargestellt. Zuerst wird die magnetische Kontraktion der Folie im freistehenden Zustand gemessen. Die magnetische Kontraktion startet beim kritischen Feld von 0,18 T und verläuft im Feldbereich zwischen 0,18 und 0,25 T. Bei weiterer Felderhöhung bleibt die Länge der Folie unverändert. Die maximale Kontraktion, die am Ende der Messung beobachtet wird, beträgt etwa -5,1 %. Bei der zweiten Messung wird die Folie am freistehenden Ende mit der Feder verklebt. Die Feder wird in diesem Fall nicht vorgespannt. Der Verlauf der magnetischen Kontraktion ist in rot gezeigt. Im Vergleich zu einer freistehenden Folie verläuft die Kontraktion in einem breiteren Feldbereich zwischen 0,2 T und 0,55 T.



**Abbildung 5.10:** Magneto-mechanische Aktuierungszyklen der Ni-Mn-Ga-50b Folie bei unterschiedlichen mechanischen Federvorspannungen.

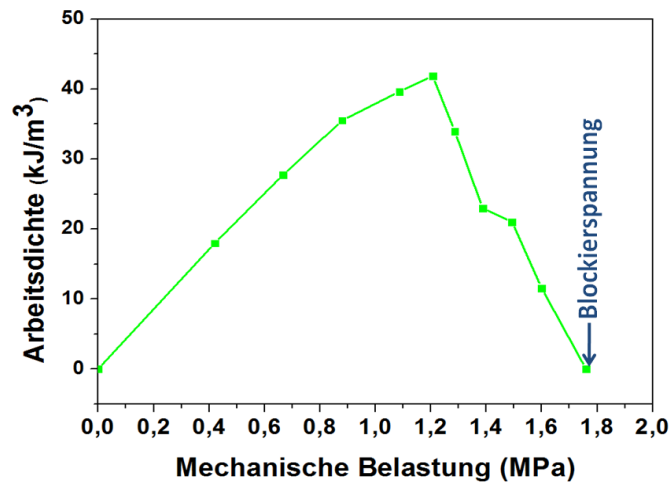
Die maximale Kontraktion ist auf -4,3 % verringert, d.h. die zusätzliche Fixierung der Folie führt zur weiteren Verkleinerung der magnetisch induzierten Umorientierung und zur Entstehung von Folienbereichen, die zur magnetischen Kontraktion nicht beitragen. Nach dem Ausschalten des Feldes bleibt die Folie im zusammengezogenen Zustand. Im nächsten Schritt wird die Feder auf 1,14 MPa vorgespannt. Die Erhöhung der Vorspannung führt zur Steigerung der kritischen magnetischen Feldstärke und zur Verbreiterung des Feldbereichs, in dem die Umorientierung der Kristallstruktur stattfindet. Wenn das magnetische Feld wieder reduziert wird, startet die mechanisch induzierte Umorientierung der Kristallstruktur und die Folie dehnt sich aus. Allerdings ist die angelegte Zugspannung nicht stark genug, um eine vollständige Rückstellung der Folie zu bewirken. Eine unvollständige Ausdehnung der Folie kann durch inhomogene Zwillingspannung erklärt werden. Für manche Bereiche ist die angelegte Zugspannung stark genug, um die Umorientierung zu erzeugen, für die anderen ist sie noch zu klein. Dieses inhomogene Verhalten der Ni-Mn-Ga Folien bei der mechanisch und magnetisch induzierten Dehnung wird im Simulationsmodell von B. Krevet berücksichtigt [Kre12]. Ein weiterer Trend, der bei Erhöhung der Zugspan-

nung beobachtet wird, ist die Verkleinerung der magnetischen Kontraktion und Erhöhung der mechanischen Ausdehnung. Bei der Vorspannung von 1,14 MPa beträgt die magnetische Kontraktion etwa -3,5 % und die mechanische Rückstellung 2,3 %. Bei der Vorspannung von 1,46 MPa gleichen sich die Werte von Kontraktion und Ausdehnung an und erreichen den gemeinsamen Wert von 1,5 %. Eine weitere Erhöhung der Zugspannung führt zur Blockierung der magnetischen Umorientierung der Kristallstruktur und die Folie bleibt trotz der Erhöhung des magnetischen Feldes ausgedehnt.



**Abbildung 5.11:** Abhängigkeit der maximalen magnetischen Dehnung der Ni-Mn-Ga50b Folie von der Federspannung.

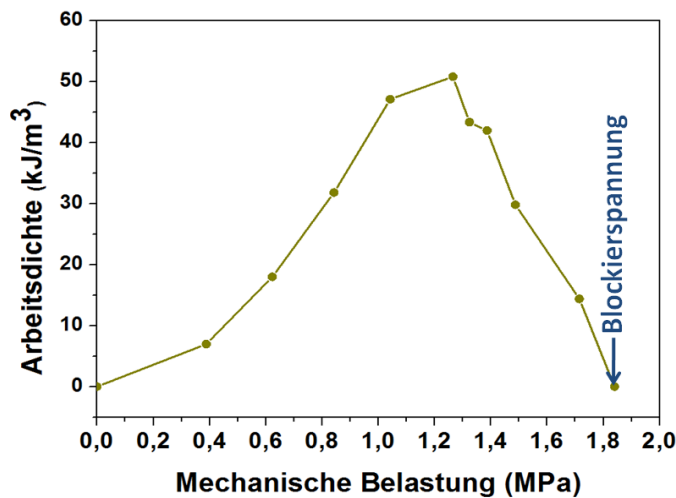
Die Abhängigkeit der magnetischen Dehnungsänderung von der gemittelten Zugspannung der Feder ist in Abb 5.11 dargestellt. Solange die Folie freistehend bleibt, erreicht die absolute magnetische Dehnung den Wert von etwa 5,1 %. Nach der Fixierung der Folie zur Feder fällt der maximale Dehnungswert auf etwa 4,3 %. Bei Erhöhung der Federspannung im Bereich zwischen 0 und 1,2 MPa verkleinert sich die Dehnung von 4,3 % bis auf 3,5 %. Bei einer weiteren Erhöhung der Federspannung zeigt die Dehnung einen starken Abfall. Die Abhängigkeit der Arbeitsdichte von der Federspannung ist in Abb. 5.12 gezeigt.



**Abbildung 5.12:** Arbeitsdichte der Ni-Mn-Ga-50b Folie in Abhängigkeit von der äußeren Belastung.

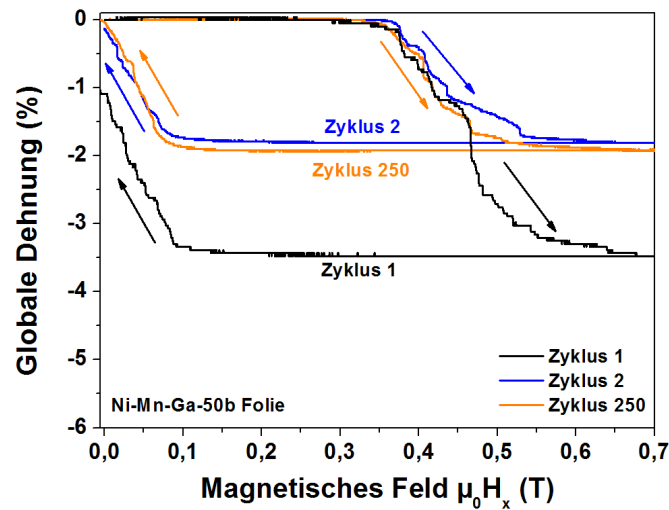
Die Arbeitsdichte wird durch die Formel 5.2 berechnet. Dabei steht  $\sigma$  für die angelegte Zugbelastung  $l_0$  und  $\Delta l$  entsprechen jeweils der ursprünglichen Länge der Probe und der absoluten Längenänderung, die bei der Erhöhung des magnetischen Feldes bei der Kontraktion durch MIR erzeugt wird. Die Arbeitsdichte erreicht ihren maximalen Wert von  $42 \text{ kJ/m}^3$  bei einer Belastung von  $1,2 \text{ MPa}$ .

Eine ähnliche Messanordnung wird auch zur Untersuchung der Ni-Mn-Ga-80b Folie verwendet. Die Abhängigkeit der Arbeitsdichte von der Zugbelastung ist in Abb. 5.13 dargestellt. Die Arbeitsdichte zeigt einen maximalen Wert von  $50,8 \text{ kJ/m}^3$  bei  $1,26 \text{ MPa}$ .

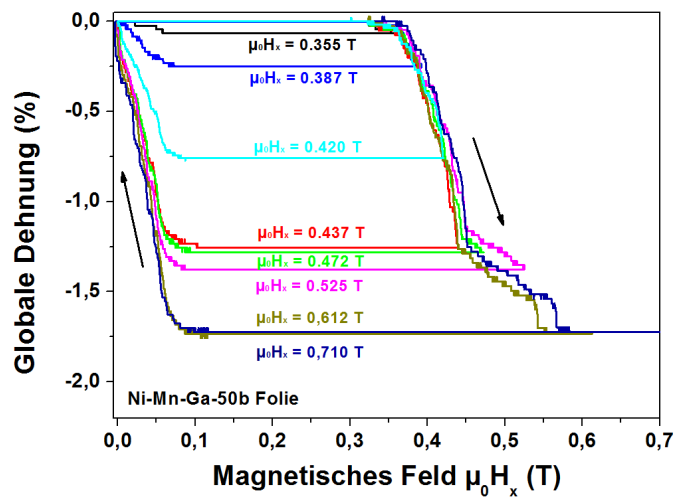


**Abbildung 5.13:** Arbeitsdichte der Ni-Mn-Ga-80b Folie in Abhängigkeit von der äußeren Belastung.

Um die Reproduzierbarkeit der magnetomechanischen Dehnungscharakteristik zu untersuchen, wird eine Messreihe von 250 Zyklen unter einer mechanischen Belastung von 1,14 MPa durchgeführt. Beim ersten Zyklus wird die Folie magnetisch auf etwa -3,5 % zusammengezogen und dann bei der Feldverkleinerung auf 2,3 % mechanisch wieder ausgedehnt (Abb. 5.14). Beim zweiten Zyklus wird eine Abnahme der magnetischen Kontraktion bis auf den Wert von -1,9 % beobachtet. Nach dem Ausschalten des Feldes dehnt sich die Folie in diesem Fall vollständig aus. Bei weiteren Messungen zeigt die Folie ein stabiles Dehnungsverhalten. Alle darauffolgenden Zyklen bleiben komplett abgeschlossen. Die magnetische Kontraktion variiert zwischen -1,6 und -1,9 %. Nach etwa 250 Zyklen wird eine magnetische Kontraktion von -1,9 % gemessen. Abhängig von der angelegten Feldstärke können unterschiedliche Dehnungen erreicht werden. Eine Messreihe der Dehnungszyklen, bei denen die maximale Feldstärke zwischen 0,35 T und 0,71 T variiert, ist in Abb. 5.15 dargestellt.



**Abbildung 5.14:** Untersuchung der Wiederholbarkeit vom magneto-mechanischen Aktuierungsverhalten der Ni-Mn-Ga-50b Folie unter einer konstanten Federspannung von 1,14 MPa. Nach dem ersten Zyklus, der nicht vollständig abgeschlossen bleibt, folgen weitere magneto-mechanische Dehnungszyklen, die vollständig abgeschlossen sind. Die magnetische Dehnung variiert dabei zwischen -1,6 und -1,9 %.



**Abbildung 5.15:** Magneto-mechanische Dehnungscharakteristiken, bei denen abhängig von der maximalen magnetischen Feldstärke unterschiedliche Dehnungen erreicht werden.

Die Messreihe wurde bei der Federvorspannung von 1,14 MPa nach 250 magneto-mechanischen Dehnungszyklen durchgeführt. Somit kann der Effekt einer unvollständigen Umorientierung (Dehnung), die beim ersten Dehnungszyklus auftritt, minimiert werden. Auf Grund der konstanten Federvorspannung ändert sich die kritische Feldstärke, bei der die MIR startet in einem schmalen Feldbereich zwischen 0,33 und 0,36 T. Die minimale Dehnung von etwa 0,06 % wird bei der magnetischen Feldstärke 0,355 T beobachtet. Der größte Dehnungsbetrag von 1,7 % wird bei der Feldstärke von 0,7 T erreicht.

### Zusammenfassung:

In diesem Teil der Arbeit werden Aktoren mit mechanischer Rückstellung basierend auf dem MIR-Effekt vorgestellt. Vier Ni-Mn-Ga Proben mit unterschiedlichen Abmessungen werden in diesen Aktoren eingesetzt. Bei zwei Aktoren werden Ni-Mn-Ga Volumenkristallproben Ni-Mn-Ga-v1 und Ni-Mn-Ga-v2 mit den Dicken von 3 und 1 mm verwendet. Die MIR-Aktuierung erfolgt dabei gegen eine äußere Druckbelastung. In den zwei anderen Aktoren werden Ni-Mn-Ga Folien mit den Dicken von 80 und 50  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Die MIR Aktuierung erfolgt in diesem Fall gegen eine äußere Zugbelastung. Um die durch die MIR-Aktuierung erzeugte Arbeitsdichte zu bestimmen, wird bei allen verwendeten Aktoren die mechanische Belastung zwischen 0 und 2 MPa schrittweise verändert. Auf Grund der unterschiedlichen Dicken der eingesetzten Proben ist es möglich, die Dickenabhängigkeit der Arbeitsdichte bei der MIR Aktuierung zu untersuchen.

Die Probe mit der größten Dicke Ni-Mn-Ga-v1 zeigt die höchste maximale Arbeitsdichte von  $75,2 \text{ kJ/m}^3$  bei der Druckbelastung von 1,42 MPa. Die andere Volumenkristallprobe Ni-Mn-Ga-v2 erreicht die maximale Arbeitsdichte von  $57,8 \text{ kJ/m}^3$  bei 1,30 MPa.

Im Vergleich zur größeren Volumenkristallprobe sind die Arbeitsdichte und die Blockierspannung bei der kleineren Probe geringer. Eine mögliche Ursache ist der größere Einfluss der Randbedingungen und der Reibung auf die magneto-mechanische Dehnung der Probe. Bei der Probe mit kleine-



rem Volumen spielt das Verhältnis Oberfläche/Volumen eine größere Rolle. Je größer das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen ist, desto stärker ist der Einfluss der Oberflächendefekte auf die Umorientierung der martensitischen Varianten und dementsprechend auf die magneto-mechanische Dehnung der Probe. Die kleinere Arbeitsdichte wird in diesem Fall nicht auf eine kleinere Dicke zurückgeführt, sondern mehr auf die Randbedingungen des Aufbaus, wo durch die Reibung und Einklemmung der Probe der MIR-Effekt unter der Druckbelastung deutlich verkleinert wird.

Die Probe mit der Dicke von 50  $\mu\text{m}$  zeigt eine deutlich kleinere maximale Arbeitsdichte von  $42 \text{ kJ/m}^3$  bei der Zugbelastung von 1.2 MPa. Eine mögliche Erklärung für eine geringere Arbeitsdichte ist die Verbiegung der dünnen Folie an den Fixierungsstellen. Die verbogenen Bereiche an den Fixierungsstellen zeigen keinen MIR-Effekt, und reduzieren somit den Bereich der Folie, der aktiv zur Aktuierung beiträgt. Dazu kommt noch die unterschiedliche Qualität der Proben, die bei den dünneren Folien auf Grund eines höheren Verhältnisses zwischen Oberfläche und Volumen einen größeren Einfluss auf die MIR-Aktuierung hat.

Die Qualität der Folie bezüglich der MSM-Eigenschaften wird durch mikroskopische Gitterdefekte oder makroskopische Unebenheiten und Kratzer auf der Folienoberfläche bestimmt. Je mehr Defekte die Folie enthält, desto stärker wird der MIR-Effekt verhindert.

Um die Abhängigkeit der MIR-Aktuierung von der Dicke zu untersuchen, müssen die Proben eine möglichst gleiche Oberflächenqualität aufweisen und unter gleichen Bedingungen getestet werden. D.h. entweder wird die MIR bei allen Proben unter einer Zugbelastung oder unter einer Druckbelastung erzeugt. In diesem Fall wurden die Volumenkristallproben bei der MIR-Aktuierung gedrückt, die Folien dagegen gezogen. Als negativ beeinflussende Randbedingungen im ersten Aufbau ist die Reibung, im zweiten Aufbau ist die Verbiegung der Folie. In der Arbeit von Ganor [Gan08] wurde die MIR-Aktuierung in Proben mit unterschiedlichen Dicken unter einer Druckbelastung untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass die Arbeits-

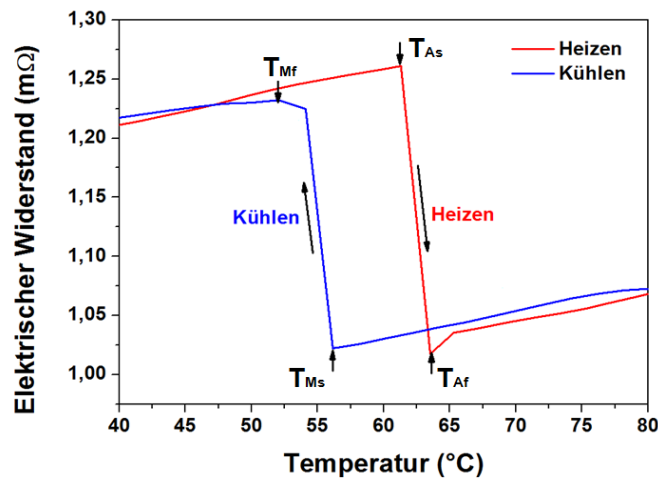
dichte bei den dünneren Proben höher als bei den dickeren ist. Dieses Ergebnis kann in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Um diesen Effekt zu überprüfen, müssten weitere Untersuchungen mit qualitativ gleichen Proben, unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Um Verbiegungen zu vermeiden, ist es besser, die Folien bis zu Dicken von etwa 300  $\mu\text{m}$  zu verwenden, in diesem Fall kann sowohl die Druckbelastung als auch Zugbelastung verwendet werden.

## 6. Folienaktoren basierend auf der thermischen Phasenumwandlung

In diesem Kapitel wird die Entwicklung von Folienaktoren bestehend aus einer einkristallinen Ni-Mn-Ga Legierung beschrieben. Als Testsystem dient die Ni-Mn-Ga-80b Folie (Tabelle 3.1). Neben der Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen werden die Einflüsse eines Temperaturgradienten und äußeren magnetischen Feldes auf das Verhalten der Phasenumwandlung untersucht. Es wird gezeigt, dass beim Anlegen eines Temperaturgradienten beim Heizen und Kühlen nur eine einzige Phasengrenze zwischen Martensit und Austenit erzeugt werden kann. Ihre Position und Bewegung kann durch die Temperatureinstellung eines Heizelementes mit einem Temperaturregler genau kontrolliert werden. Die maximale Dehnung, die bei der Bewegung der Phasengrenze entsteht, kann durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes beeinflusst werden. Basierend auf der Bewegung der Phasengrenze im äußeren magnetischen Feld wird am Ende dieses Kapitels ein neuartiger Ni-Mn-Ga Folienaktor vorgestellt.

### 6.1 Einfluss des Temperaturgradienten auf die Phasenumwandlung

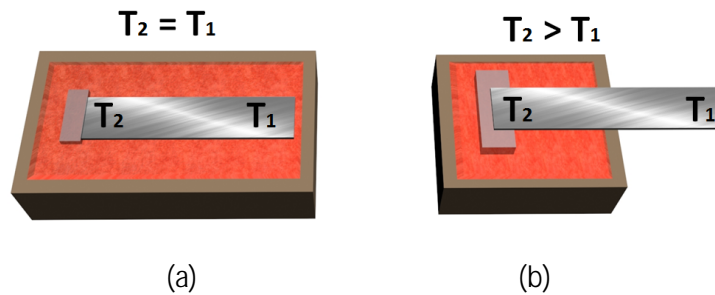
Die Untersuchung der Phasenumwandlung beginnt mit der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen. Dafür wird eine Widerstandsmessung in Abhängigkeit von der Proben temperatur in einem Kryostaten durchgeführt. Dieses Messverfahren wird detailliert im zweiten Kapitel beschrieben. Die Widerstand-Temperatur-Charakteristik der Ni-Mn-Ga-80b Probe ist in Abb. 6.1 dargestellt.



**Abbildung 6.1:** Elektrische Widerstand-Temperatur-Charakteristik der Ni-Mn-Ga-80b Folie in Abhängigkeit der Temperatur beim Heizen und Kühlen. Die Phasenumwandlungstemperaturen werden mit  $T_{Ms}$ ,  $T_{Mf}$  und  $T_{As}$ ,  $T_{Af}$  bezeichnet und mit Pfeilen markiert.

Die Umwandlungstemperaturen können anhand der abrupten Veränderungen im Widerstandsverlauf beim Heizen und Kühlen abgelesen werden. Aus der Widerstandsmessung wird ermittelt, dass die Phasenumwandlung von Martensit zu Austenit in einem Temperaturbereich zwischen  $T_{As} = 61,2$  °C und  $T_{Af} = 63,5$  °C verläuft. Beim Kühlen findet die Umwandlung von Austenit zurück zu Martensit im Temperaturbereich zwischen  $T_{Ms} = 57$  °C und  $T_{Mf} = 54$  °C statt. Die Curietemperatur, die mit der DSC Methode ermittelt wird, beträgt etwa 99 °C. Ausgehend von diesen Messdaten wird entschieden, die thermischen Zyklen im Temperaturbereich zwischen 50 und 70 °C durchzuführen. In diesem Temperaturbereich findet eine vollständige Umwandlung von Martensit zu Austenit und zurück statt.

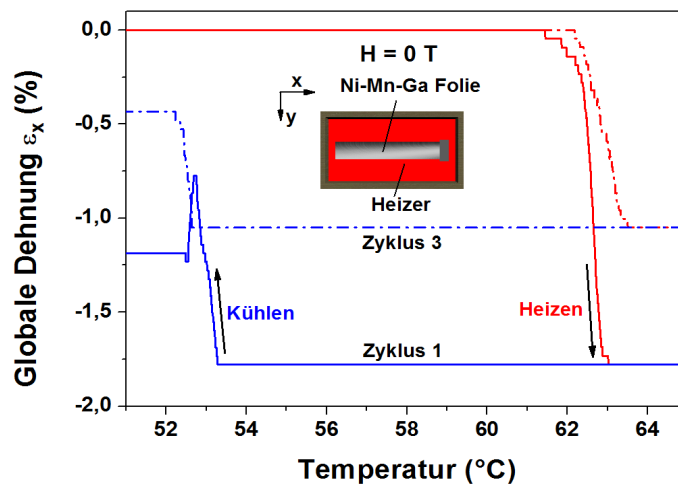
Um den Einfluss eines Temperaturgradienten auf die Phasenumwandlung zu untersuchen, wird die Temperatur der Folie zuerst homogen und dann inhomogen geändert.



**Abbildung 6.2:** Aufbau für die Untersuchung der Phasenumwandlung (a) bei einer homogenen (b) bei einer inhomogenen Temperaturänderung.

Für die Erzeugung der homogenen Temperaturänderung wird die Folie auf ein Heizelement gelegt, so dass die ganze Folienoberfläche das Heizelement vollständig berührt (Abb. 6.2a). An einem Ende ist die Folie fixiert, der Rest bleibt frei beweglich. Die Temperatur wird mit einem PT 100 Temperatursensor gemessen.

In Abb. 6.3 sind Dehnungs-Temperatur-Kennlinien der Ni-Mn-Ga-80b Folie bei homogener Temperaturänderung gezeigt. Die Folie wird zuerst von Raumtemperatur bis 70 °C mit einer Heizrate von 6 K/min geheizt. Die rote Kurve entspricht der Dehnung in x-Richtung, die beim Heizen während des Überganges zwischen Martensit und Austenit entsteht. Wenn die Umwandlungstemperatur von etwa 61,5 °C erreicht ist, wird die Austenitphase gebildet. Dabei führt der Unterschied in den Gitterkonstanten zwischen der martensitischen und austenitischen Phase zur Entstehung einer globalen Dehnung. Der Dehnungswert hängt davon ab, wie die martensitischen Varianten bezüglich der x-Richtung ausgerichtet sind. Die Ausrichtung der Varianten kann entsprechend vor der Phasenumwandlung durch Anlegen einer mechanischen Spannung oder eines magnetischen Feldes erfolgen. In diesem Fall wird die Folie durch Anlegen des magnetischen Feldes in y-Richtung in einen Zustand gebracht, in dem die Varianten mit den langen  $a_M$ -Achsen in x-Richtung ausgerichtet sind. Bei der ersten Umwandlung zum Austenit erreicht die globale Dehnung den Wert von etwa -1,8 %, was dem Unterschied zwischen der langen martensitischen  $a_M$ -Achse und der kubischen austenitischen  $a_A$ -Achse entspricht [Hec03].

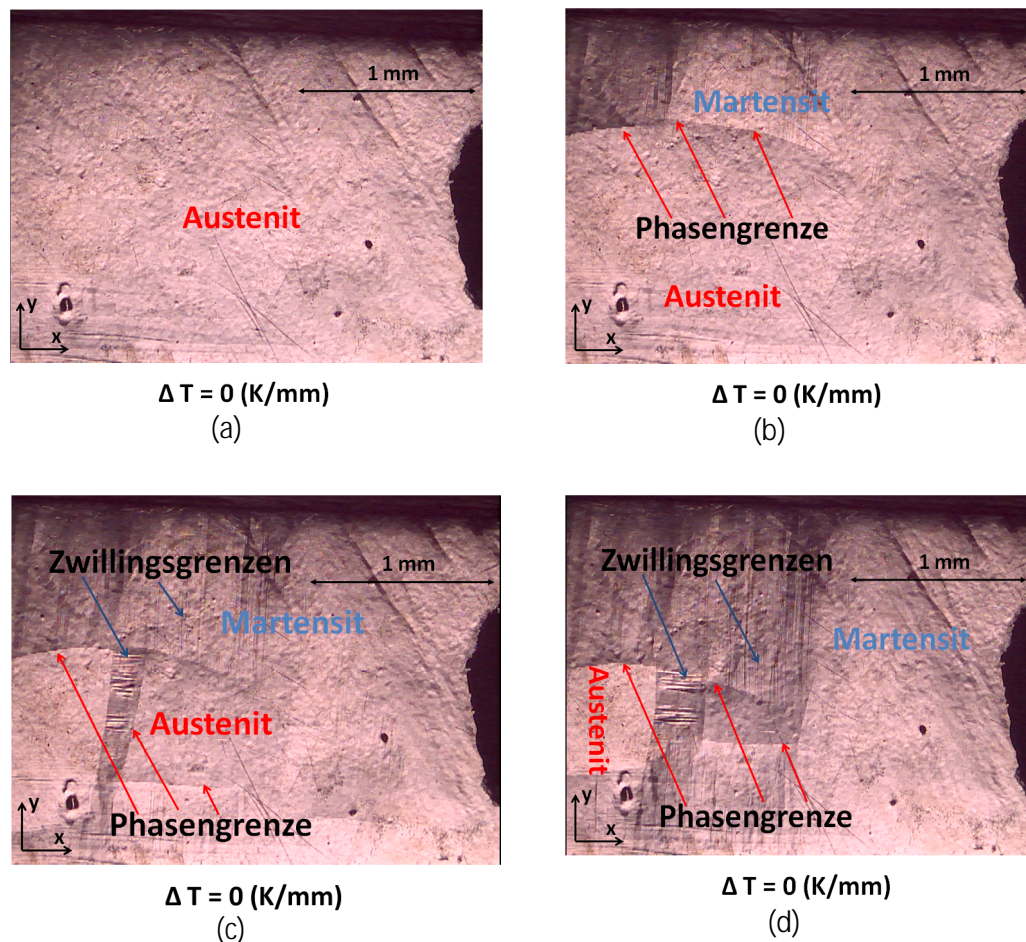


**Abbildung 6.3:** Makroskopische Dehnungs-Temperatur-Charakteristik der Ni-Mn-Ga-80b Folie bei der Martensit-Austenit Phasenumwandlung (rot) und der Rücktransformation (blau). Die Messung wird bei einer homogenen Temperaturänderung durchgeführt. Die durchgezogene Linie entspricht dem ersten thermischen Zyklus, die gestrichelte Linie entspricht dem dritten thermischen Zyklus.

Die Dehnungsänderung verläuft in einem relativ schmalen Temperaturbereich zwischen 61,5 und 63 °C, was mit den Temperaturwerten, die durch die Widerstandsmessung ermittelt werden, fast übereinstimmt.

Beim weiteren Heizen bleibt die Dehnung von -1,8 % erhalten. Wenn die Temperatur von 70 °C erreicht ist, wird die Heizung ausgeschaltet. Die Folie wird dann durch Luftkonvektion in der Umgebung gekühlt. Bei der Temperatur von 53,2 °C startet die martensitische Phasenumwandlung, was wiederum durch die Dehnungsänderung der Probe erkannt werden kann. Allerdings zeigt die Dehnung beim Kühlen einen nicht reversiblen Charakter. Die Probe dehnt sich zuerst aus, dann zieht sie sich zum Teil wieder zusammen. Somit bleibt der erste thermische Dehnungszyklus nicht abgeschlossen. Die kleinere Dehnungsänderung beim Kühlen als beim Heizen, deutet auf die Entstehung eines multivarianten Zustandes hin, d.h. die martensitischen Varianten richten sich unterschiedlich bezüglich der x-Richtung aus. Generell hängt die Dehnung, die bei der Phasenumwandlung entsteht, direkt von der Ausrichtung der martensitischen Varianten ab

[Hec03], [Pin14]. Wie aus den früheren Arbeiten bekannt ist, beträgt der Unterschied zwischen der langen tetragonalen  $a_M$ -Achse und der kubischen  $a_A$ -Achse etwa 1,9 %, und zwischen der kurzen tetragonalen  $c_M$ -Achse und  $a_A$ -Achse etwa 4,1 % [Hec03], [Pin14]. Daher kann der Rückschluss auf die Bildung eines Multivariantenzustandes gezogen werden, wenn die durch Phasenumwandlung entstehende globale Dehnung im Bereich zwischen diesen beiden Werten liegt.



**Abbildung 6.4:** Optische Aufnahmen der Folienoberfläche der Ni-Mn-Ga-80b Probe während der Phasenumwandlung bei einer homogenen Temperaturänderung. Die Aufnahmen zeigen, wie sich die Phasengrenze bei der Umwandlung vom Austenit zum Martensit ausbreitet. Die martensitische Phase kann anhand der deutlich ausgeprägten Zwillingsgrenzen erkannt werden. Die Phasengrenze ändert ihre Form und kann gleichzeitig an mehreren Stellen entstehen.

Die weiteren Umwandlungszyklen führen auch zu einer nicht reversiblen Dehnungsänderung der Folie. Dies kann am Beispiel des dritten Zyklus beobachtet werden, wo sich die durch die Phasenumwandlungen erzeugten Dehnungen beim Heizen und Kühlen wieder voneinander unterscheiden. Die Dehnung von 1,8 % wird beim dritten Zyklus nicht mehr erreicht. Dabei wird in jedem Messzyklen die Dehnung absolut gemessen, d.h. der Dehnungsnullpunkt wird vor jedem thermischen Zyklus neu gesetzt.

Um dieses nicht reversible Dehnungsverhalten aufzuklären, wird die Folienoberfläche während der Phasenumwandlung optisch mit einer hochauflösenden Mikroskopkamera beobachtet. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abb. 6.4 gezeigt.

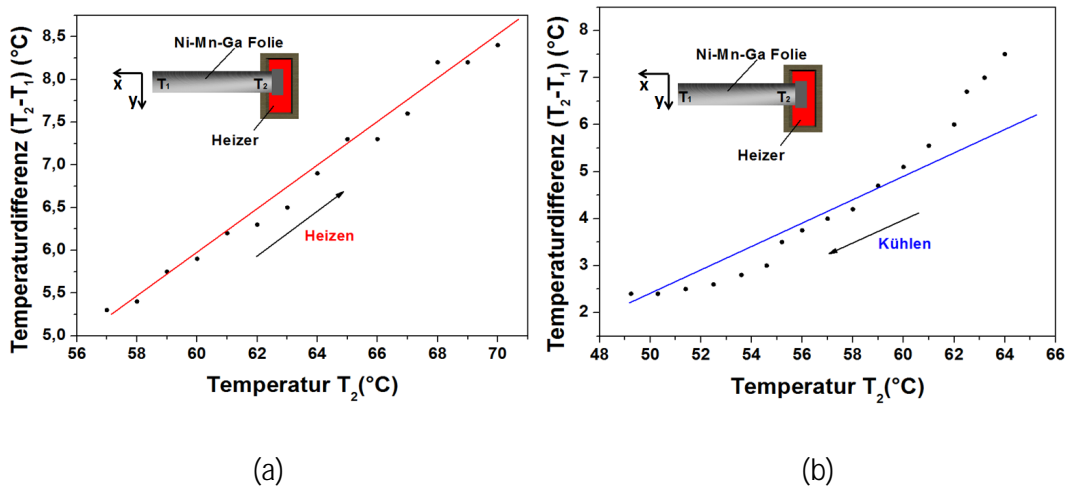
Eine homogene Temperaturänderung der Folie führt zur gleichzeitigen Entstehung und Bewegung mehrerer Phasengrenzen. Auf den Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass sich die Form der Phasengrenze kontinuierlich ändert. Die veränderliche Form der Phasengrenze führt dazu, dass martensitische Varianten in unterschiedliche Richtungen ausgerichtet sind.

Der Einvariantenzustand, der vor dem Heizen mit dem magnetischen Feld eingestellt wurde, verschwindet nach der Phasenumwandlung. Dies wird dadurch erklärt, dass es bei einer homogenen Temperaturänderung keine Vorzugsrichtung für die martensitischen Varianten bei der Phasenumwandlung gibt. Die Phasengrenzen können bei der homogenen Temperaturänderung in beliebige Richtung orientiert sein. Die in der Nähe von der Phasengrenze entstehenden Varianten werden dabei so ausgerichtet, dass die mechanische Spannung, die an der Phasengrenze entsteht, möglichst effizient abgebaut werden kann [Kau10], [Niem12], [Pin14]. Daher richten sich die martensitischen Varianten abhängig von der lokalen Orientierung der Phasengrenze aus. Wenn sich mehrere Phasengrenzen mit unterschiedlichen Orientierungen bilden, dann entsteht in der martensitischen Phase ein multivarianter Zustand. Weil dieser Vorgang statistisch erfolgt, ändert sich die Ausrichtung der martensitischen Varianten nach jeder Phasenumwandlung. Dementsprechend ändert sich auch die globale Dehnung, die durch die Phasenumwandlung erzeugt wird. Bei den weiteren darauffol-

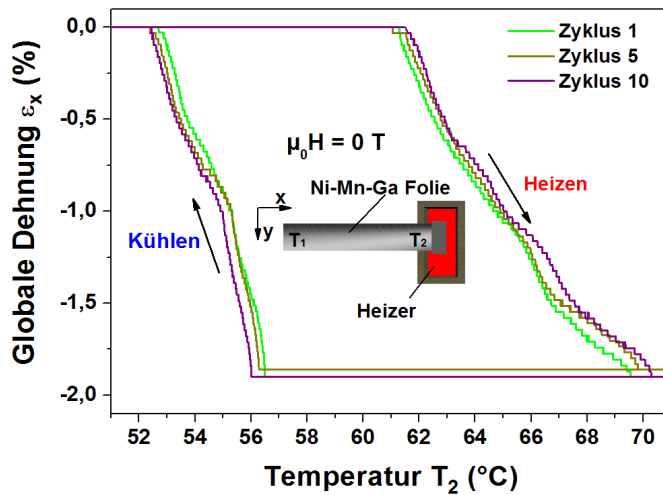


genden thermischen Zyklen bleibt die Dehnungs-Temperatur-Kennlinie nicht geschlossen. Dieses Dehnungsverhalten ist nicht wiederholbar und kann nicht zur Aktuierung verwendet werden.

Der Dehnungsverlauf ändert sich stark, wenn dem Temperaturverlauf der Folie eine Vorzugsrichtung ausgeprägt wird. Um einen Temperaturgradienten zu erzeugen, wird die Folie nur an einem fixierten Ende beheizt, der restliche Teil der Folie befindet sich frei beweglich in der Luft auf einem Abstand vom Heizelement (Abb. 6.2b). Die Wärme breitet sich von der Fixierungsstelle am Heizelement über die ganze Folie aus. Das Heizelement wird mit einer konstanten Rate von 6 K/min erwärmt. Im untersuchten Temperaturbereich des Heizelementes  $T_2$  bis zu 71 °C weist die Temperaturdifferenz  $T_2 - T_1$  eine nahezu lineare Abhängigkeit von  $T_2$  auf, wobei  $T_1$  die Temperatur bezeichnet, die mit einem Infrarotdetektor am frei beweglichen Ende gemessen wird. Temperaturdifferenzen werden mit einer Genauigkeit von 0,1 K bestimmt. Für die maximale Temperatur  $T_1$  von 71 °C beträgt die Temperaturdifferenz  $T_2 - T_1$  etwa 8,4 K, was einem Temperaturgradienten von etwa 0,84 K/mm entspricht. Das Kühlen der Folie erfolgt durch Wärmekonvektion in der Luft mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 3 K/min. Die Entwicklung der Temperaturdifferenz zwischen dem fixierten und freistehenden Ende beim Heizen und Kühlen ist in Abb. 6.5 dargestellt. Beim Heizen steigt die Temperaturdifferenz im Bereich zwischen 58 °C und 71 °C fast linear. Beim Kühlen wird zuerst ein starker Abfall beobachtet und ab 60 °C sinkt die Temperaturdifferenz wieder nahezu linear ab. Die Abweichung von Geraden kann durch die Luftkonvektion zustande kommen.



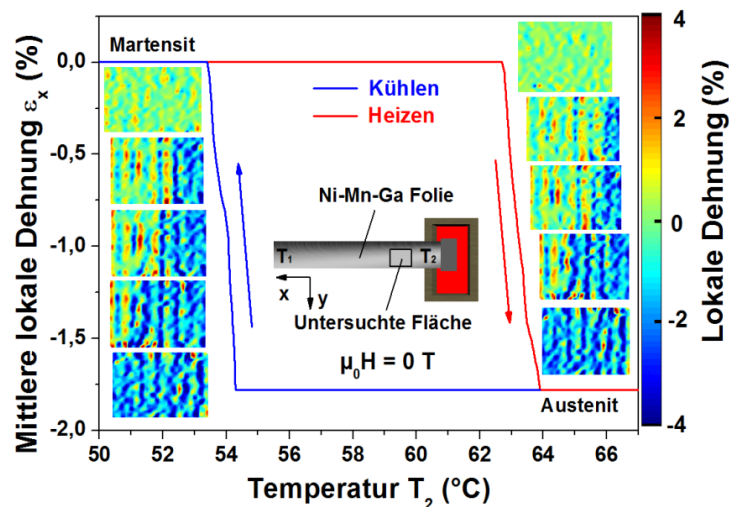
**Abbildung 6.5:** Temperaturdifferenz zwischen dem freistehenden und beheizten Ende der Ni-Mn-Ga-80b Folie bei einseitiger Beheizung (a) und darauffolgender Kühlung (b).



**Abbildung 6.6:** Dehnungs-Temperatur-Kennlinien der Ni-Mn-Ga-80b Folie in einem Temperaturgradienten entlang der x-Richtung. Die Phasenumwandlung zum Austenit verläuft im Temperaturbereich zwischen 61 °C und 70 °C. Der Temperaturgradient steigt dabei von 0,6 bis 0,84 K/mm. Beim Kühlen verläuft die martensitische Phasenumwandlung von 56,4 °C bis 52,3 °C. Der Temperaturgradient sinkt dabei von 0,39 bis 0,28 K/mm. Die Dehnungszyklen zeigen ein reproduzierbares Verhalten.

Abb. 6.6 zeigt die Dehnungs-Temperatur-Kennlinien der Ni-Mn-Ga-80b Folie bei der Phasenumwandlung in einem Temperaturgradient entlang der

x-Richtung. Die kritische Umwandlungstemperatur zum Austenit liegt bei 61,2 °C. In einem Temperaturbereich von 65-66 °C zeigt die Dehnungscharakteristik einen wellenartigen Charakter. Dies deutet auf einen nicht einheitlichen Verlauf der Phasenumwandlung hin. Die graduelle Erhöhung der Dehnung endet bei etwa 70 °C. Bei dieser Temperatur erreicht die Dehnung den Wert von -1,8 %, was etwa dem Unterschied zwischen der  $a_M$  und der  $a_A$ -Achse entspricht [Hec03], [Pin14]. Bei der Abkühlung beginnt die martensitische Umwandlung bei 56,4 °C. Während der Abkühlung nimmt die Dehnung graduell ab. Bei 52,3 °C ist der Umwandlungsvorgang komplett abgeschlossen und die Folie nimmt wieder den Anfangszustand an. Im Vergleich zur homogenen Temperaturänderung zeigt die Dehnungscharakteristik ein reversibles Verhalten. Die reproduzierbaren Dehnungsänderungen von etwa 1,8-1,9 % werden auch bei weiteren Phasenumwandlungen beobachtet. Dies kann an dem fünften und zehnten Dehnungszyklen erkannt werden. Die entsprechenden Dehnungskurven sind in Abb. 6.6 lila und braun dargestellt.

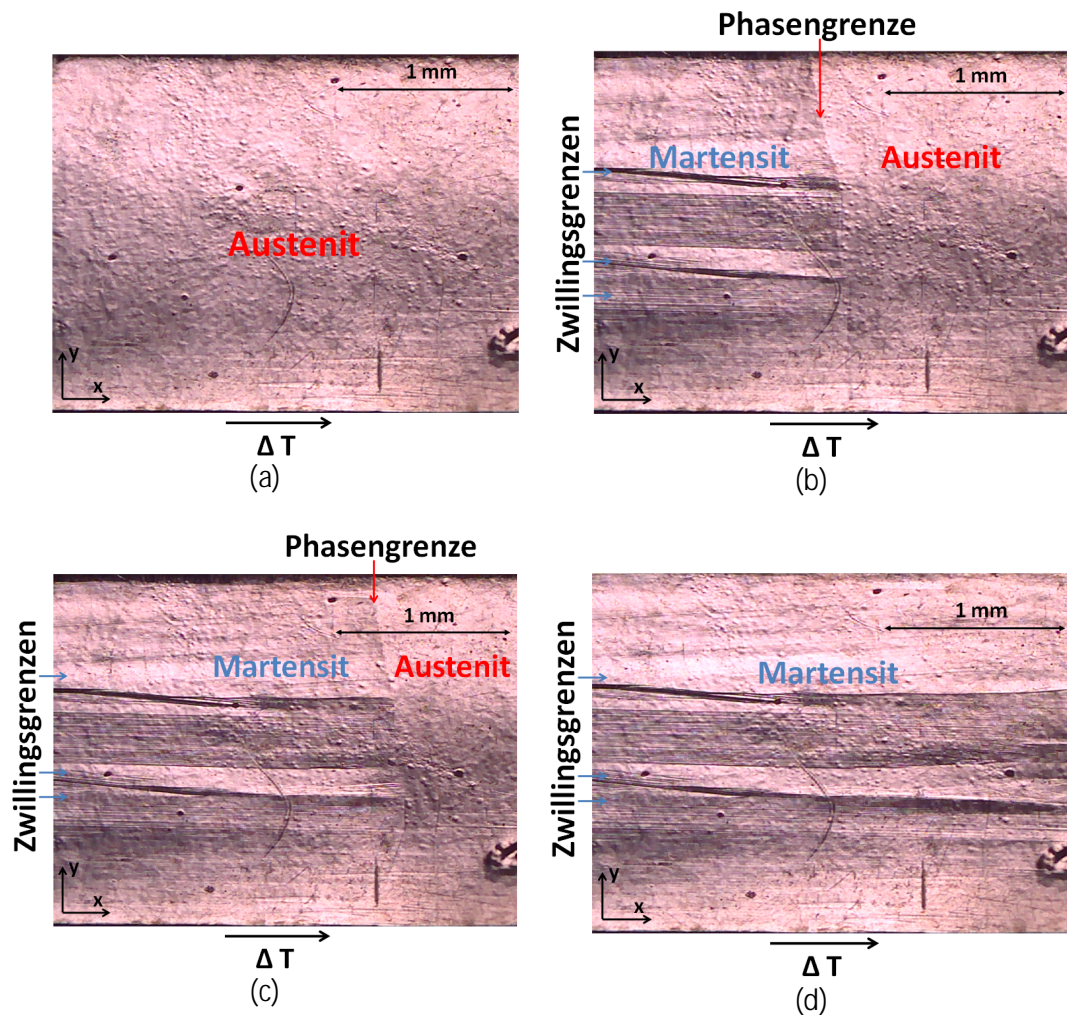


**Abbildung 6.7:** Lokale Dehnungs-Temperatur-Kennlinien (blau und rot) der Ni-Mn-Ga80b Folie im Bereich der Phasenumwandlung. Die mittlere lokale Dehnung wird mittels DIC in der untersuchten Folienoberfläche durch Mittelung der Dehnungsprofile bestimmt. Die farbigen Diagramme entsprechen den DIC-Dehnungsprofilen. Die Temperatur wird am Ort der Probenfixierung verändert. Der Temperaturgradient verläuft in x-Richtung.

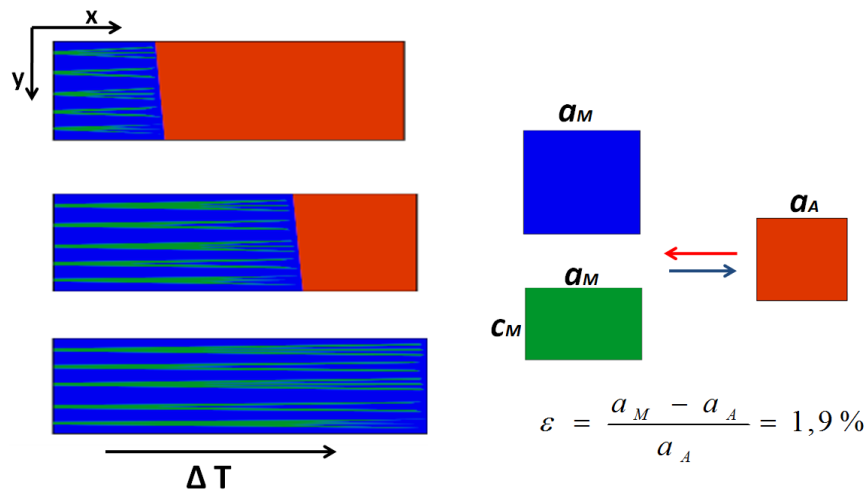
Die Entwicklung der Dehnungsverteilung während der Phasenumwandlung wird mit In-situ-DIC-Messungen in mesoskopischem Maßstab genauer untersucht. Dafür wird ein Teil der Folienoberfläche bei der Phasenumwandlung optisch aufgenommen. Die mit der DIC-Methode ermittelten lokalen Dehnungsprofile sind zusammen mit den über die beobachtete Oberfläche gemittelten Dehnungs-Temperatur-Kennlinien in Abb. 6.7 dargestellt. Die Dehnungsprofile zeigen, dass sich nur eine einzige Martensit-Austenit-Phasengrenze durch die untersuchte Folienoberfläche bewegt. Beim Heizen bewegt sich die Phasengrenze ab einer Temperatur von etwa 63,8 °C vom Heizelement in die Richtung des freien Probenendes. Sie ist fast senkrecht zur langen Folienkante (senkrecht zum Temperaturgradienten) orientiert. Die lokale Dehnung, die bei der Phasenumwandlung entsteht, beträgt wie bei der globalen Dehnung (Abb. 6.6) etwa -1,8 %. Beim Kühlen bewegt sich die Phasenfront ab einer Temperatur von etwa 53,4 °C entsprechend in die entgegengesetzte Richtung. Die Folie dehnt sich dabei um etwa 1,8 % zurück, und nimmt ihren ursprünglichen Zustand wieder an. Die lokale Dehnung, die bei der Phasenumwandlung in die  $y$ -Richtung entsteht, ist deutlich kleiner als die Dehnung in die  $x$ -Richtung. Sie beträgt etwa 0,2 %. Ausgehend von den über DIC ermittelten Dehnungswerten kann man annehmen, dass die martensitischen Varianten bei der martensitischen Phasenumwandlung in einem Temperaturgradienten mit ihren langen  $a_M$ -Achsen in die  $x$ -Richtung ausgerichtet werden.

Die optischen Aufnahmen, die bei der Phasenumwandlung gemacht werden, zeigen, dass in der martensitischen Phase Zwillingsgrenzen entstehen, die fast senkrecht zur Phasengrenze orientiert sind (Abb. 6.8).

Der Multivariantenzustand entsteht in der martensitischen Phase, weil der Einvariantenzustand die Randbedingungen zur austenitischen Phasengrenze nicht erfüllen kann. Die tetragonale Verzerrung  $c/a$  in der 10M Phase ist kleiner als 1. Um diese Randbedingungen zu erfüllen und die mechanische Spannung an der Phasengrenze entlang der  $y$ -Richtung abzubauen, richten sich die martensitischen Varianten mit ihren  $a_M$ - und  $c_M$ -Achsen bezüglich der  $y$ -Richtung aus (Abb. 6.9).



**Abbildung 6.8:** Optische Aufnahmen der Folienoberfläche der Probe Ni-Mn-Ga-80b bei der Phasenumwandlung in einem Temperaturgradienten entlang der x-Richtung. Die Aufnahmen zeigen, wie sich eine einzige Phasengrenze bei der Umwandlung vom Austenit zum Martensit ausbreitet. Die martensitische Phase kann anhand der deutlich ausgeprägten Zwillingsgrenzen erkannt werden. Sie werden fast senkrecht zur Phasengrenze ausgerichtet.



**Abbildung 6.9:** Schematische Darstellung der Phasenumwandlung in einem Temperaturgradienten entlang der x-Richtung. In der martensitischen Phase entsteht ein multivarianter Zustand. In die y-Richtung werden die martensitischen Varianten mit ihren  $c_M$ - (grün) und  $a_M$ - (blau) Achsen ausgerichtet. In die x-Richtung richten sich die martensitischen Varianten mit ihren langen  $a_M$ - Achsen aus.

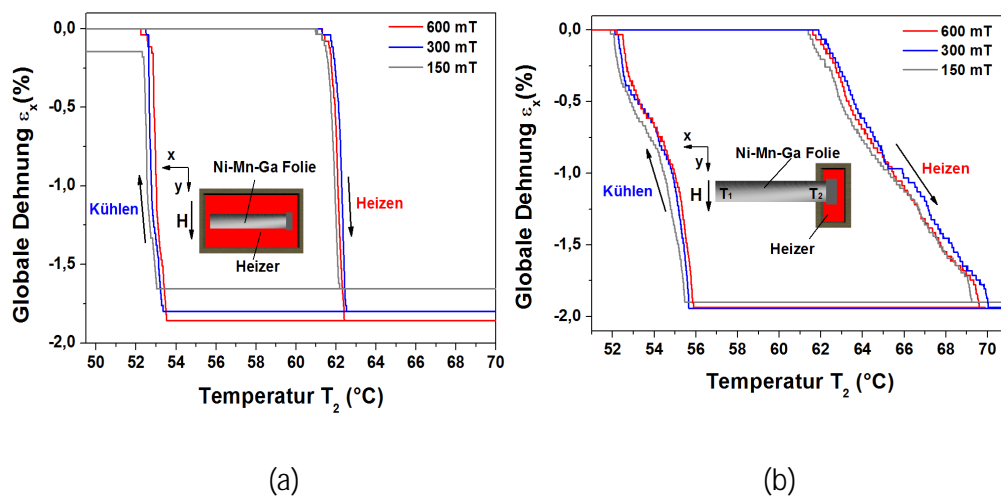
Durch passende Ausrichtung der  $a_M$ - und  $c_M$ - Achsen kann die tetragonale Verzerrung des Martensits bezüglich des kubischen Austenits kompensiert werden [Kauf10], [Niem12], [Pin14]. Diese Annahme wird auch durch eine deutlich kleinere Dehnung in y-Richtung gestützt. Die martensitischen Varianten, die bezüglich der y-Richtung mit  $a_M$ - und  $c_M$ - Achsen ausgerichtet sind, werden durch die Zwillingsgrenzen voneinander getrennt. Auf Grund der begrenzten Auflösung der DIC-Methoden können die Zwillingsgrenzen in den Dehnungsprofilen nicht beobachtet werden. Sie können aber anhand der in der Abb. 6.8 dargestellten Aufnahmen deutlich erkannt werden. Sie zeigen eine Speer- und Keilförmige Morphologie. Dieses Verhalten (die Bildung der Zwillingsstruktur senkrecht zur Phasengrenze) entspricht dem Konzept des adaptiven Martensits [Kauf10], [Niem12]. In diesem Konzept wird angenommen, dass die Ausrichtung der martensitischen Varianten immer so gestaltet wird, dass die mechanische Spannung, die an der Phasengrenze entsteht, möglichst effektiv abgebaut werden kann.

## 6.2 Einfluss des magnetischen Feldes auf die Phasenumwandlung

Um den Einfluss des magnetischen Feldes auf das Dehnungsverhalten der Folie bei der Phasenumwandlung zu untersuchen, wird das magnetische Feld mit unterschiedlichen Stärken in parallele und senkrechte Richtung bezüglich der langen Folienkante angelegt. Die Dehnungsmessungen werden entsprechend mit und ohne Temperaturgradient durchgeführt. Die Temperatur der Folie wird im gleichen Temperaturbereich mit einer gleichen Rate wie im ersten Fall (ohne Anlegen des magnetischen Feldes) verändert.

### 6.2.1 Magnetisches Feld in y-Richtung

Bei den ersten zwei Messserien wird das magnetische Feld in y-Richtung angelegt. Die entsprechenden Dehnungs-Temperatur-Kennlinien sind in Abb. 6.10 für eine homogene (a) und inhomogene Temperaturänderung (b) für drei unterschiedliche Feldstärken dargestellt.



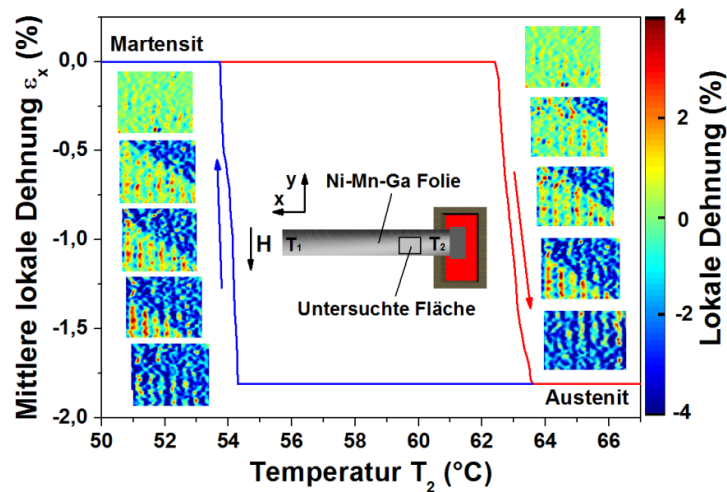
**Abbildung 6.10:** Dehnungs-Temperatur-Kennlinien der Ni-Mn-Ga-80b Folie bei einem in y-Richtung angelegten magnetischen Feld für drei verschiedene Feldstärken. Die Dehnung wird in x-Richtung gemessen. (a) Die Dehnung wird bei einer homogenen Temperaturverteilung (b) mit einem Temperaturgradienten entlang der x-Richtung aufgenommen.

In Abb. 6.10a werden die Dehnungs-Temperatur-Kennlinien bei einer homogenen Temperaturänderung dargestellt.

Beim Heizen ohne Temperaturgradient zeigt die globale Dehnung eine abrupte Änderung, wenn die Umwandlungstemperatur zum Austenit erreicht ist. Die Folie zieht sich dabei zusammen. Bei unterschiedlichen Feldstärken werden leicht abweichende Umwandlungstemperaturen ermittelt. Sie liegen im Temperaturbereich zwischen 61 und 61,5 °C. Sie liegen im Bereich des Messfehlers, so dass keine direkte Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Feldstärke festgestellt werden kann. Nach der Phasenumwandlung bleibt die Dehnung beim weiteren Heizen erhalten. Wenn die Temperatur von 70 °C erreicht ist, wird die Heizung ausgeschaltet, und die Folie unter Luftkonvektion gekühlt. Beim Kühlen, wenn die martensitische Phasenumwandlung bei der Temperatur von etwa 53,4 °C beginnt, dehnt sich die Folie wieder aus. Bei der kleineren Feldstärke von 150 mT zeigt der Dehnungsverlauf ein nicht reversibles Verhalten. Die maximale Dehnung erreicht dabei den Wert von etwa -1,65 %. Dies deutet darauf hin, dass diese Feldstärke nicht hoch genug ist, um alle martensitischen Varianten bei der Phasenumwandlung einheitlich in Feldrichtung auszurichten. Bei höheren Feldstärken erreicht die Dehnung den Wert von etwa -1,8 % und zeigt damit ein reversibles Verhalten. Ausgehend von diesen Messergebnissen kann man feststellen, dass das in die  $y$ -Richtung angelegte magnetische Feld mit ausreichender Feldstärke auch bei homogener Temperaturverteilung zu reversiblen Dehnungszyklen führt.

Wenn die Phasenumwandlungen in einem Temperaturgradienten entlang der  $x$ -Richtung erzeugt werden, zeigen die Dehnungs-Temperatur-Kennlinien bei allen drei Feldstärken ein abgeschlossenes Verhalten Abb. 6.10b. Die globale Dehnung erreicht dabei den Wert von etwa -1,9 %. Die Feldvergrößerung von 150 mT bis 600 mT führt zu einer geringen Steigerung der Dehnungsänderung von 0,1 %.

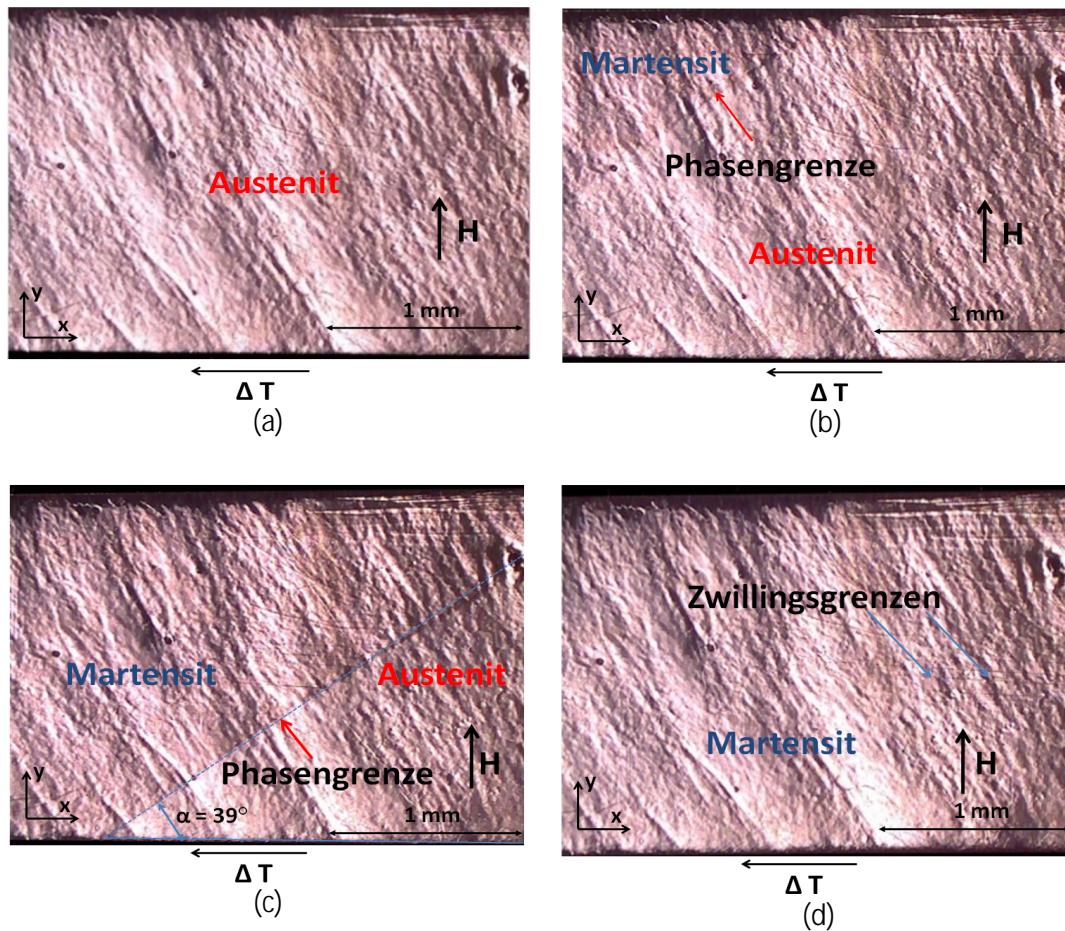




**Abbildung 6.11:** Lokale Dehnungs-Temperatur-Kennlinien (blau und rot) der Ni-Mn-Ga-80b Folie im Bereich der Phasenumwandlung. Die mittlere lokale Dehnung wird mittels DIC in der untersuchten Folienoberfläche durch Mittelung der Dehnungspunkte bestimmt. Die farbigen Diagramme entsprechen den DIC-Dehnungsprofilen. Die Temperatur wird am Ort der Probenfixierung verändert. Der Temperaturgradient verläuft in x-Richtung. Das magnetische Feld von 150 mT wird in y-Richtung angelegt.

Um den Dehnungsverlauf bei der Phasenumwandlung auf der mesoskopischen Skala zu untersuchen, werden DIC-Messungen durchgeführt. Die entsprechenden Messergebnisse sind in Abb. 6.11 gezeigt. In diesem Fall wird wieder auf Grund der inhomogenen Temperaturänderung die Bewegung einer einzigen Phasengrenze beobachtet. Das Anlegen des magnetischen Feldes führt zur diagonalen Ausrichtung der Phasengrenze. Der Winkel zwischen der Phasengrenze und der x-Richtung beträgt etwa  $40^\circ$ . Die bei der Phasenumwandlung entstehende lokale Dehnung von  $-1,8\%$  entspricht der globalen Dehnung und deutet somit auf die Ausrichtung der martensitischen Varianten mit ihren langen  $a_M$ -Achsen in die x-Richtung hin. Optische Aufnahmen (Abb. 6.12) zeigen, wie sich die Phasengrenze bei der martensitischen Phasenumwandlung bei einem in y-Richtung angelegten magnetischen Feld bewegt. Im Vergleich zum ersten Fall ohne Anlegen des magnetischen Feldes zeigt die Folienoberfläche eine deutlich geringere Anzahl der Zwillingsgrenzen. Nur feine Zwillingsgrenzen können in der Nä-

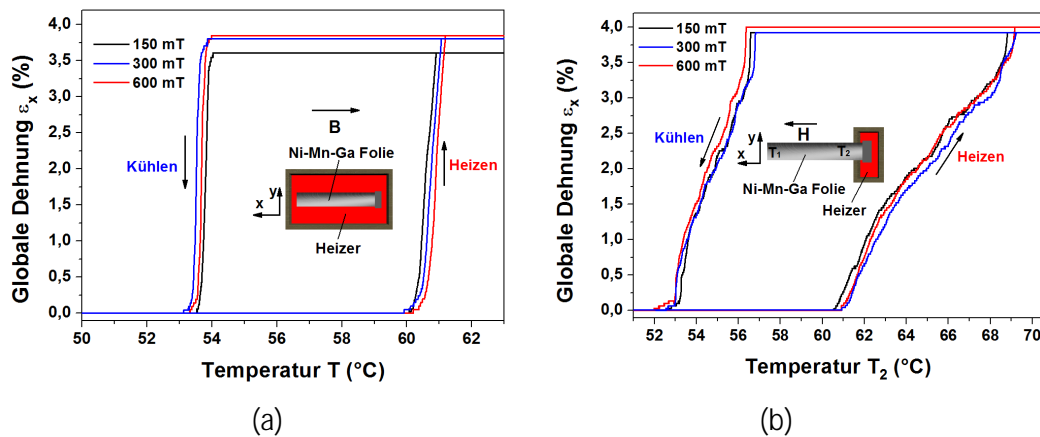
he der Phasengrenze beobachtet werden. Zum größten Teil verschwinden Sie nach der Phasenumwandlung, so dass die Folienoberfläche wieder glatt ist. Dies deutet darauf hin, dass beim angelegten magnetischen Feld die martensitischen Gitterzellen einheitlich ausgerichtet werden, so dass auf der Oberfläche keine Zwillingsgrenzen mehr zu sehen sind.



**Abbildung 6.12:** Optische Aufnahmen der Folienoberfläche der Probe Ni-Mn-Ga-80b bei der Phasenumwandlung in einem Temperaturgradienten entlang der x-Richtung bei einem angelegten magnetischen Feld in y-Richtung. Die Aufnahmen zeigen, wie sich eine einzige Phasengrenze bei der Umwandlung vom Austenit zum Martensit ausbreitet. Die Phasengrenze ist ca 40° bezüglich der x-Richtung ausgerichtet.

### 6.2.2 Magnetisches Feld in x-Richtung

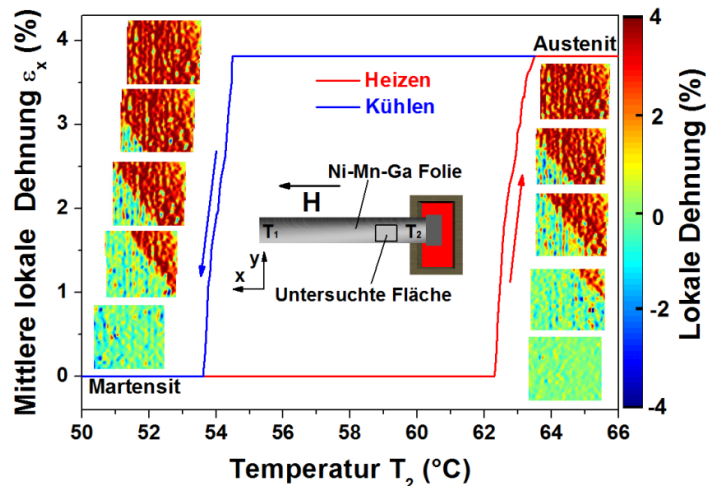
In den nächsten zwei Messserien wird das magnetische Feld in x-Richtung angelegt. Die entsprechenden Dehnungs-Temperatur-Kennlinien sind in Abb. 6.13 für eine homogene (a) und inhomogene Temperaturverteilung (b) für drei unterschiedliche Feldstärken dargestellt. Bei der homogenen Temperaturverteilung finden die Phasenübergänge im Temperaturbereich zwischen 60 und 61,2 °C bei der Umwandlung vom Martensit zum Austenit und zwischen 54°C und 53,3 °C bei der Umwandlung vom Austenit zum Martensit statt. Die Kennlinien zeigen bei allen drei Feldstärken ein vollständig reversibles Verhalten. Die maximale Dehnung von 3,8 % wird bei der Feldstärke von 600 mT erreicht.



**Abbildung 6.13:** Dehnungs-Temperatur-Kennlinien der Ni-Mn-Ga-80b Folie bei einem in x-Richtung angelegten magnetischen Feld für drei verschiedene Feldstärken. Die Dehnung wird in x-Richtung gemessen. (a) Die Dehnung wird bei einer homogenen Temperaturverteilung (b) mit einem Temperaturgradienten entlang der x-Richtung aufgenommen.

Bei der Einstellung des Temperaturgradienten entlang der x-Richtung (Abb. 6.13b) verläuft die Dehnung in einem breiteren Temperaturbereich und zeigt ein graduelles wellenartiges Verhalten. Der maximale Dehnungswert erreicht 4% bei der Feldstärke von 600 mT.

Dieser Dehnungswert entspricht etwa dem Längenunterschied von 4,1 % zwischen der  $c_M$  und  $a_A$ -Achse [Hec03], [Pin14]. Somit wird festgestellt, dass das Anlegen des magnetischen Feldes in x-Richtung bei der martensitischen Phasenumwandlung zur Einstellung der  $c_M$ -Achsen in die Feldrichtung führt.

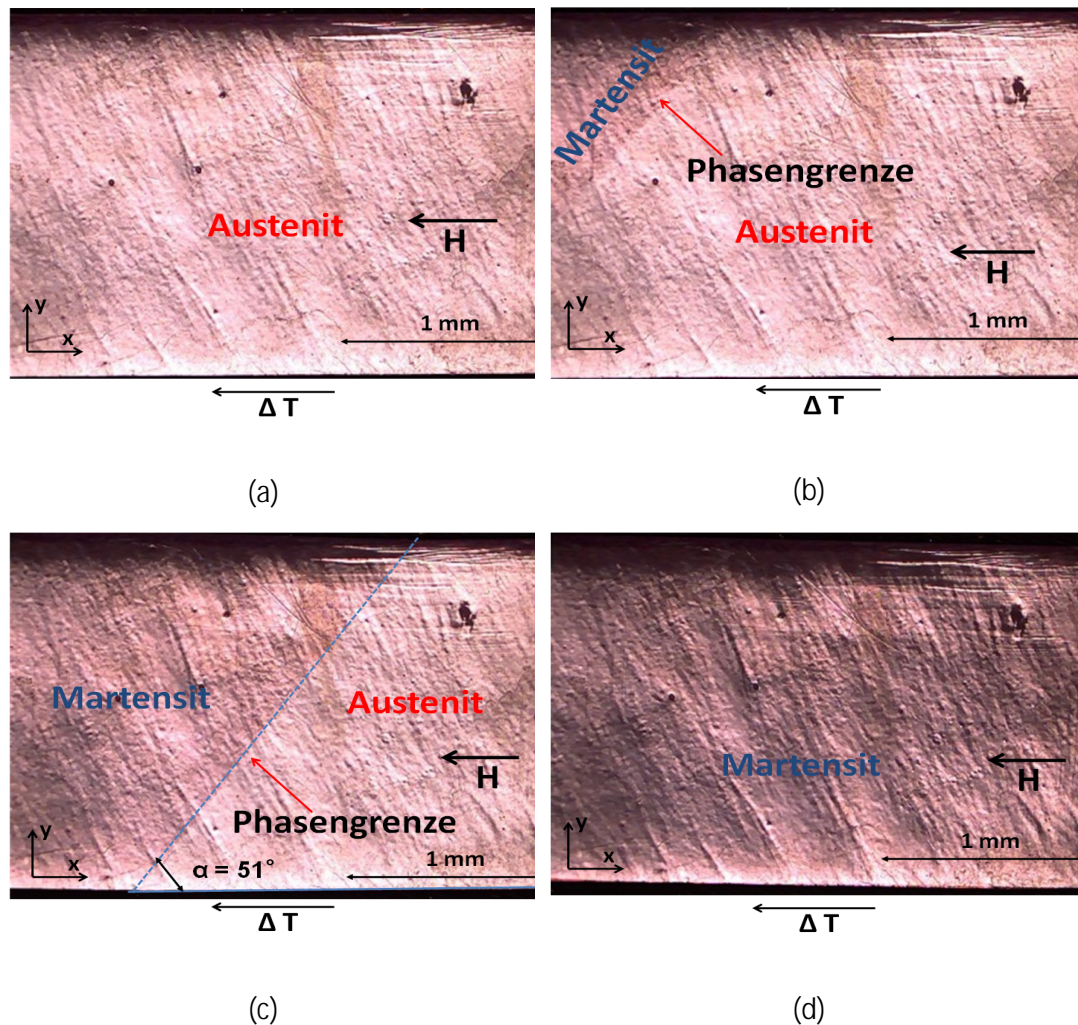


**Abbildung 6.14:** Lokale Dehnungs-Temperatur-Kennlinien (blau und rot) der Ni-Mn-Ga-80b Folie im Bereich der Phasenumwandlung. Die mittlere lokale Dehnung wird mittels DIC in der untersuchten Folienoberfläche durch Mittelung der Dehnungspunkte bestimmt. Die farbigen Diagramme entsprechen den DIC-Dehnungsprofilen. Die Temperatur wird am Ort der Probenfixierung verändert. Der Temperaturgradient verläuft in x-Richtung. Das magnetische Feld von 150 mT wird in x-Richtung angelegt.

Diese Annahme wird sowohl durch die globale Dehnungsänderung von 4 % als auch durch die bei der Phasenumwandlung durchgeführten DIC-Auswertungen (Abb. 6.14) und optischen Aufnahmen (Abb. 6.15) bestätigt. Wie bei den früheren DIC-Messungen, die in einem Temperaturgradienten durchgeführt werden, wird die Bewegung einer einzigen Phasengrenze beobachtet. Der Winkel zwischen Phasengrenze und x-Richtung beträgt in diesem Fall etwa 51°.

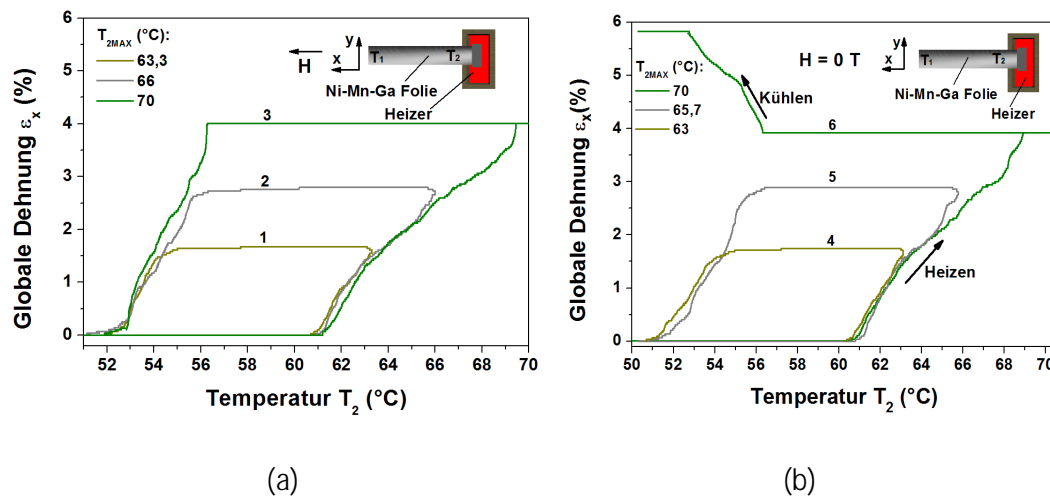
Die bei der Phasenumwandlung ermittelte lokale Dehnung ist etwa 3,8 %, was um 0,3 % geringer als der Unterschied in den Gitterkonstanten  $c_M$  und

$a_A$  der beiden Phasen ist [Hec03], [Pin14]. Dieser Unterschied entsteht bei der Auswertung aufgrund von Pixelfehlern, die durch unerwünschte Reflexionen an der Folienoberfläche zustande kommen. Die optischen Aufnahmen (Abb. 6.16) zeigen die Bewegung der Phasengrenze bei der Umwandlung vom Austenit zum Martensit. In der martensitischen Phase sind keine deutlich sichtbaren Zwillingsgrenzen zu erkennen, womit die Annahme der einheitlichen Ausrichtung der Gitterzellen bestätigt werden kann.



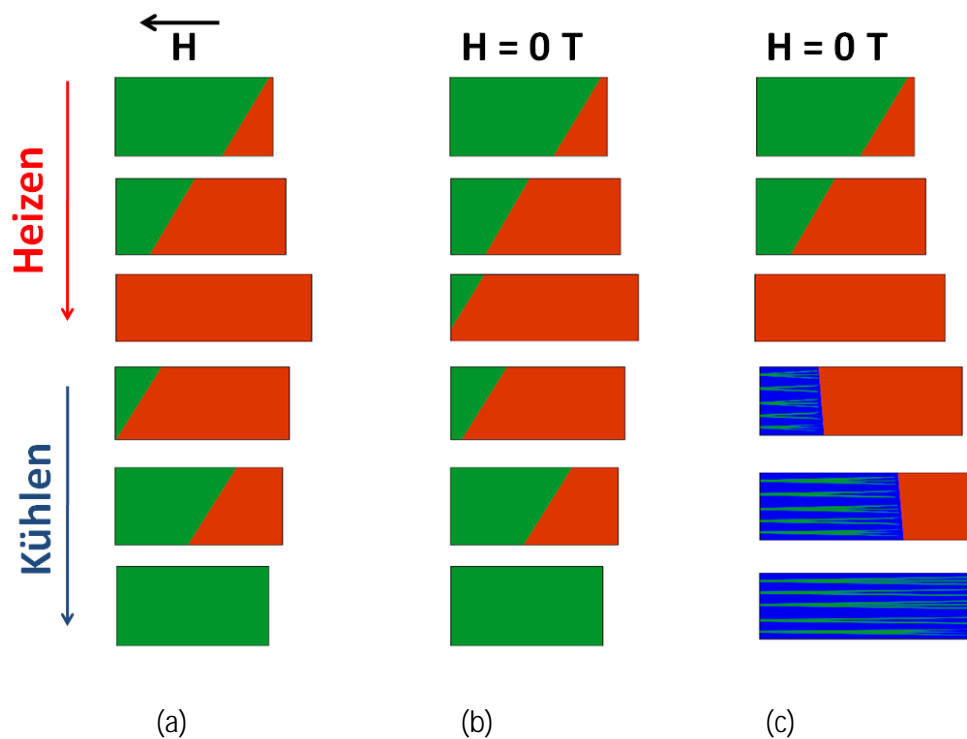
**Abbildung 6.16:** Optische Aufnahmen der Folienoberfläche der Probe Ni-Mn-Ga-80b bei der Phasenumwandlung in einem Temperaturgradienten entlang der x-Richtung bei einem angelegten magnetischen Feld von 150 mT in x-Richtung. Die Aufnahmen zeigen, wie sich eine einzige Phasengrenze bei der Umwandlung vom Austenit zum Martensit ausbreitet. Die Phasengrenze ist ca 51 ° bezüglich der x-Richtung ausgerichtet.

Das Temperatur-Dehnungs-Verhalten der Folie bleibt in nachfolgenden Temperaturzyklen auch nach dem Ausschalten des magnetischen Feldes erhalten, so lange ein Teil der Folie bei der Phasenumwandlung ausgerichtetem Martensit aufweist. Mit anderen Worten, so lange in einem Teil der Folie die leichtmagnetischen  $c_M$ -Achsen in die x-Richtung ausgerichtet sind, dehnt sich die Folie bei der Phasenumwandlung genauso aus wie, wenn ein magnetisches Feld angelegt wäre. Um dieses Verhalten zu demonstrieren wird eine Reihe der Temperatur-Dehnungs-Messungen bei in x-Richtung angelegtem magnetischen Feld der Stärke von 150 mT durchgeführt (Abb. 6.17a). Bei der zweiten Messreihe wird das magnetische Feld ausgeschaltet (Abb. 6.17b). Bei den vierten und fünften Dehnungszyklen bleibt die Folie bei der Phasenumwandlung noch zum Teil im Martensit. Das Dehnungsverhalten ist dabei ähnlich wie beim angelegten Feld und kann beliebig oft wiederholt werden, solange ein Teil der Folie am freistehenden Ende in der martensitischen Phase mit den in die x-Richtung ausgerichteten  $c_M$ -Achsen bleibt.



**Abbildung 6.17:** Die Dehnung-Temperatur-Kennlinien der Ni-Mn-Ga-80b Folie (a) bei einem in x-Richtung angelegten magnetischen Feld von 150 mT und (b) nach dem Ausschalten des magnetischen Feldes. Die Dehnung wird in x-Richtung gemessen. Die Dehnungszyklen sind in chronologischer Reihenfolge nummeriert.

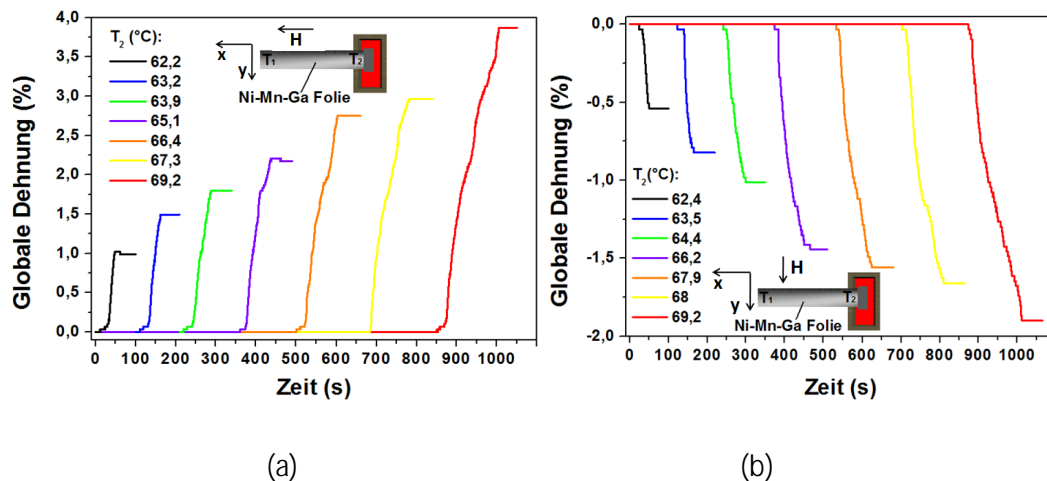
Das Dehnungsverhalten ändert sich erst, wenn die ganze Folie vollständig in Austenit umgewandelt wird. So dehnt sich die Folie beim Heizen während der Umwandlung zum Austenit um 3,8 %. Bei der nachfolgenden Abkühlung während der Umwandlung zum Martensit zieht sich die Folie nicht mehr wie zuvor zusammen, sondern dehnt sich um etwa 1,9 % weiter aus. Diese Dehnungsänderung entspricht dem Längenunterschied zwischen den Gitterkonstanten  $a_M$  und  $a_A$ . Bei weiteren Phasenumwandlungen zeigt die Folie ein ähnliches Dehnungsverhalten wie beim Fall ohne Anlegung des magnetischen Feldes (Abb. 6.6), d.h. sie zieht sich um -1,9 % bei der Umwandlung vom Martensit zum Austenit zusammen und dehnt sich wieder um 1,9 % bei der Umwandlung zum Martensit aus. Abb. 6.18 gibt eine Übersicht zum beobachteten Umwandlungs- und Dehnungsverhalten.



**Abbildung 6.18:** Schematische Darstellung der Phasenumwandlung (a) bei angelegtem Feld in x-Richtung, (b) nach dem Ausschalten des Feldes bei einer nicht vollständigen Phasenumwandlung, (c) nach dem Ausschalten des magnetischen Feldes bei einer vollständigen Phasenumwandlung.

## 6.2.3 Thermo-Magnetische Aktuierung

Aus den oben beschriebenen Messergebnissen folgt, dass bei der Phasenumwandlung in einem Temperaturgradienten eine einzige Phasengrenze entsteht, deren Bewegung (Position) durch die lokale Temperatur an der Fixierungsstelle  $T_2$  kontrolliert werden kann. In diesem Teil der Arbeit wird ein thermo-magnetisches Aktuierungsprinzip demonstriert, bei dem durch eine gezielte Einstellung der Temperatur  $T_2$  über die Dauer des Heizpulses unterschiedliche Zwischenpositionen angesteuert werden können. In Abb. 6.19 wird die globale Dehnung in Abhängigkeit von der Heiztemperatur gezeigt. Ein elektrisches Heizsignal mit einer Leistung von 11 W wird zur Erwärmung des Heizelements angelegt und die Dauer des Heizsignals wird variiert. Durch dieses Verfahren wird der Temperaturgradient in der Probe in einer reproduzierbaren Art und Weise aufgebaut. Dies führt zur Bildung und Ausbreitung einer einzigen Phasengrenze mit einer reproduzierbaren Dehnungs-Temperatur-Charakteristik. Es wird eine Erhöhung der Dehnung beobachtet, die direkt mit der Dauer des Heizimpulses korreliert. Im ersten Fall wird das magnetische Feld in x-Richtung angelegt (6.19a). Im zweiten Fall wird das magnetische Feld in y-Richtung angelegt (6.19b).

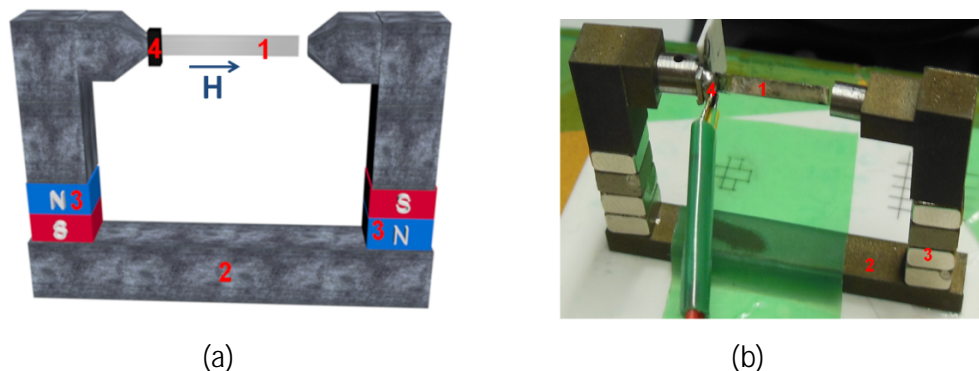


**Abbildung 6.19:** Zeitabhängige Längenänderung der Ni-Mn-Ga Folie. Durch Einstellung der Temperatur am Ort der Probenfixierung können verschiedene Zwischenpositionen angesteuert werden. Die Messung wird in einem äußeren magnetischen Feld von 150 mT durchgeführt. Das magnetische Feld wird zuerst in x-Richtung (a) und dann in y-Richtung (b) angelegt.



Bei dem in x-Richtung angelegten magnetischen Feld wird die Folie bei der ersten Messung auf  $62,2\text{ °C}$  beheizt, wobei nur eine Dehnung von etwa  $1\%$  erreicht wird. Nach dem Abkühlen erfolgt eine Rücktransformation in den Anfangszustand. Im nächsten Zyklus wird die Folie auf  $63,2\text{ °C}$  geheizt, wodurch eine Dehnung von  $1,6\%$  erreicht wird. Durch Abkühlen erreicht die Folie wieder den Anfangszustand. Auf diese Weise können unterschiedliche Positionen mit einer Genauigkeit von ca.  $0,12\%$  ( $15\text{ }\mu\text{m}$ ) reproduzierbar angefahren werden. Die maximale Dehnung von  $3,9\%$  wird erreicht, wenn die Folie auf  $69,2\text{ °C}$  geheizt wird. Die Folie wird dabei vollständig in die austenitische Phase umgewandelt. Beim Anlegen des magnetischen Feldes in y-Richtung zieht sich die Folie bei der Phasenumwandlung zusammen. Durch Einstellen der Temperatur  $T_2$  können dabei unterschiedliche Positionen mit der globalen Dehnung bis  $-1,9\%$  angesteuert werden.

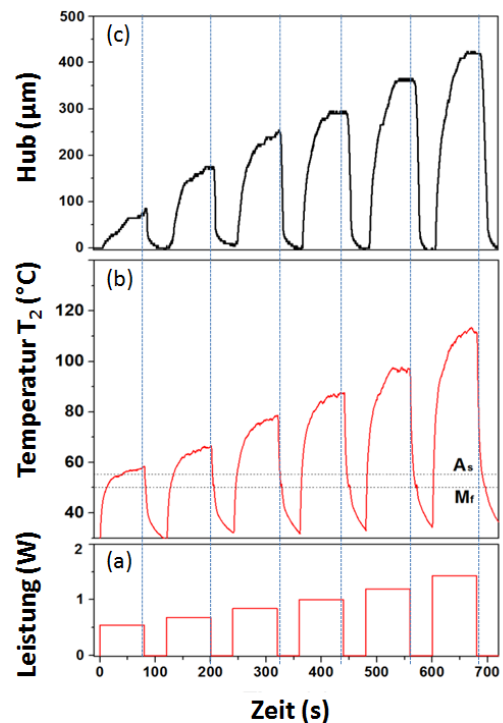
In Abb. 6.20 ist ein Aktormodell gezeigt, dessen Funktionsweise auf dem oben beschriebenen thermo-magnetischen Aktuierungsprinzip basiert. Als aktives Element wird die Ni-Mn-Ga-200c Folie eingesetzt.



**Abbildung 6.20:** (a) Schematischer Aufbau und (b) Photo eines thermo-magnetischen Aktors. Es besteht aus folgenden Teilen: (1) Ni-Mn-Ga-200c Folie, (2) Ferromagnetisches Gerüst, (3) Permanentmagnete, (4) Heizelement.

In diesem Fall wird sie am fixierten Ende durch ein elektrisches Widerstandselement geheizt. Der Heizimpuls kann somit lokal nur an einem Ende der Folie erzeugt werden, so dass in der Folie ein Temperaturgradient entsteht. Um die maximale thermisch induzierte Dehnung zu erreichen, wird

das magnetische Feld in die Richtung des Temperaturgradienten ( $x$ -Richtung) angelegt. Es wird durch die Permanentmagnete erzeugt, die entsprechend links und rechts von der Folie im ferromagnetischen Gerüst eingebaut sind, so dass sich ein magnetischer Kreis bilden kann.



**Abbildung 6.21:** Thermo-magnetische Aktuierung der Ni-Mn-Ga-200c Folie. Durch Einstellung der Heizleistung des Widerstandelementes (a) am Ort der Folienfixierung können verschiedene Temperaturen  $T_2$  (b) erzeugt werden und dadurch verschiedene Zwischenpositionen (c) angesteuert werden

Die durch die Permanentmagnete erzeugte Feldstärke beträgt am freistehenden Folienende etwa 120 mT. Diese Feldstärke ist hoch genug um bei der Phasenumwandlung die Gitterzellen im Martensit mit kurzen  $c_M$ -Achsen parallel zur Feldrichtung auszurichten. Im restlichen Teil der Folie richten sie sich entsprechend weiter so aus.

Die durch die Phasenumwandlung erzeugte Dehnung kann dabei durch die Heizdauer oder Heizleistung kontrolliert werden. An diesem Beispiel wird die Heizleistung schrittweise von 0,5 W bis zu 1,4 W verändert (Abb. 6.21).

Der Aktorhub beträgt etwa 72  $\mu\text{m}$  bei der Heizleistung von 0,5 W und erreicht 420  $\mu\text{m}$  bei der Heizleistung von 1,4 W.

### Zusammenfassung:

In diesem Kapitel wird ein neuartiges Aktorprinzip mit einer einkristallinen Ni-Mn-Ga Folie vorgestellt. Es basiert auf dem thermisch induzierten Formgedächtniseffekt in einem Temperaturgradienten und äußeren Magnetfeld. Die Entstehung und die reversible Bewegung einer einzelnen Phasengrenze zwischen dem martensitischen und austenitischen Zustand kann in einem äußeren magnetischen Feld von 150 mT und einem Temperaturgradienten von wenigen Grad kontrolliert werden. Das angelegte magnetische Feld führt zur Entstehung eines Einvariantenzustand in der martensitischen Phase, so dass bei einem Phasenübergang eine reproduzierbare Dehnung von etwa 3,9 % (bei einem in x-Richtung angelegten magnetischen Feld) und von etwa -1,9 % (bei einem in y-Richtung angelegten magnetischen Feld) entsteht. Diese Ergebnisse sind für die weitere Entwicklung miniaturisierter Folien- und Dünnschichtaktoren von großer Bedeutung, da das Aktorprinzip in kleinen Dimensionen große Arbeitsdichten verspricht und auch bei hohen kritischen Spannungen zur Bewegung von Zwillingsgrenzen über 3 MPa eine Aktuierung möglich ist. Zugleich eröffnet das vorgestellte Aktorprinzip neue Möglichkeiten zur Positionierung.

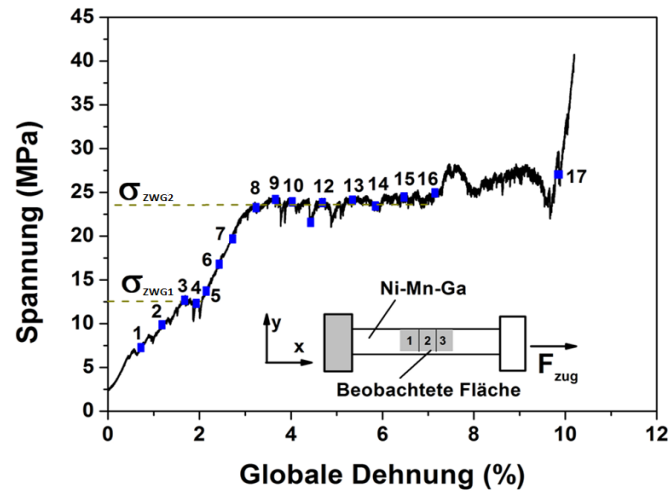
## 7. Mechanische Eigenschaften freistehender Ni-Mn-Ga Filme

Am Anfang dieses Kapitels wird auf mechanische Eigenschaften und Dehnungsverhalten der mit der Kathodenzerstäubungs-Methode hergestellten Ni-Mn-Ga Filme unter Zugbelastung eingegangen. Ausgehend von den Zugmessungen werden die Zwillingsspannung und die globale plastische Dehnung ermittelt. Das Dehnungsverhalten wird auch auf lokaler Ebene mit Hilfe der DIC-Methode untersucht. Anhand der DIC-Auswertungen werden Rückschlüsse auf die spannungsinduzierten Änderungen in der martensitischen Zwillingsstruktur gemacht. Im letzten Teil dieses Kapitels werden Methoden zum thermo-mechanischen Training verwendet (Beschreibung in Kap. 3) und ihr Einfluss auf die Zwillingsspannung und das lokale Dehnungsverhalten untersucht.

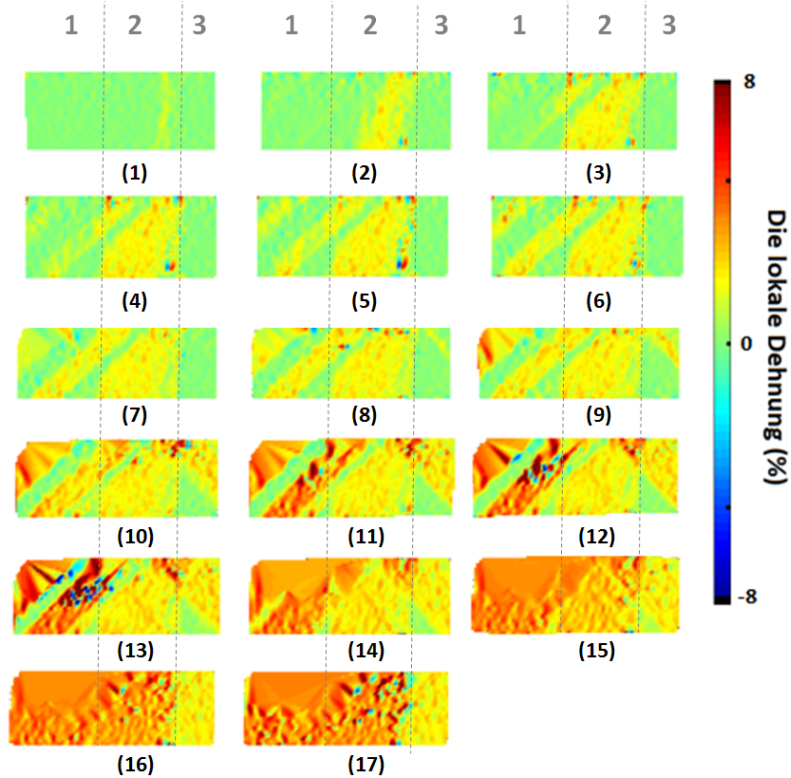
### 7.1 Mechanische Eigenschaften

Die mechanische Spannungs-Dehnungs-Charakteristik eines Filmes der Serie Ni-Mn-Ga-ab225 (Tabelle 3.2) ist in Abb. 7.1 dargestellt. Die mechanische Zugspannung wird dehnungskontrolliert mit einer Dehnungsrate von 0,04 mm/min in die Längsrichtung der Probe (x-Richtung) angelegt.

Am Anfang der Charakteristik wird ein linearer Anstieg der Spannung beobachtet. Wenn die Dehnung von 0,4 % erreicht ist, entstehen die ersten Spannungssoszillationen, die dann bei einer Dehnung von 1,67 % in ein schmales Zwischenplateau der Spannung übergehen. Bei einer weiteren Erhöhung der Dehnung bis 3,1 % entsteht ein zweites Spannungsplateau, in dem die globale Dehnung bis 9 % erhöht wird. Die nichtlineare Form der Charakteristik, die Entstehung der Spannungssoszillationen und des Spannungsplateaus, sind eine Signatur der mechanischen Bewegung der Zwillingsgrenzen.



**Abbildung 7.1:** Spannungs-Dehnungs-Charakteristik des Ni-Mn-Ga-225ab Filmes. Die Charakteristik zeigt zwei Spannungsplateaus bei 12,3 und 23,6 MPa. Die maximal erreichte globale Dehnung liegt bei 9 %.



**Abbildung 7.2:** Lokale Dehnungsprofile, die mit der DIC Methode in der untersuchten Fläche des Ni-Mn-Ga-ab225 Filmes unter einer Zugbelastung ermittelt werden. Jedes

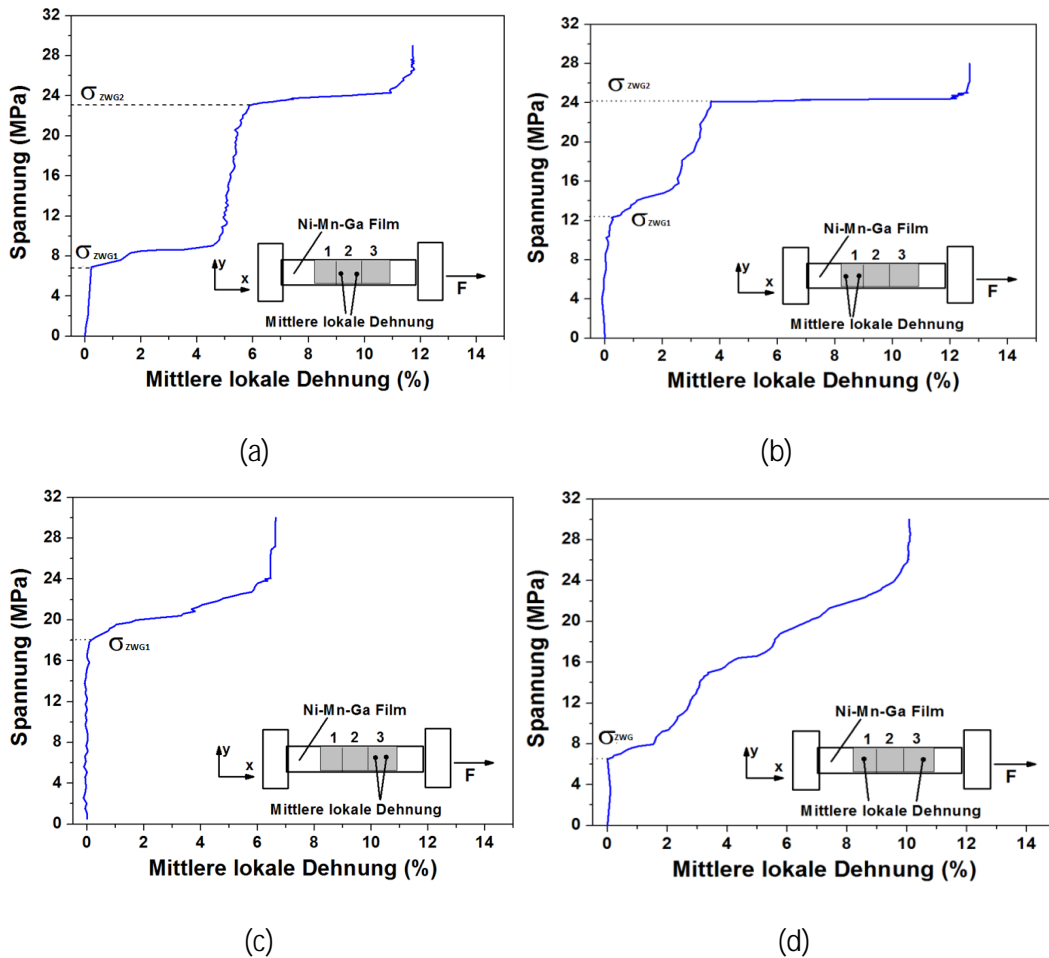
Dehnungsprofil wird einer bestimmten Zugspannung zugeordnet, die aus der Spannungs-Dehnungs-Charakteristik Abb. 7.1 abgelesen werden kann. Für eine detailliertere Analyse der Dehnungsentwicklung wird die beobachtete Fläche in drei Bereiche geteilt. Somit wird es möglich die Dehnungsentwicklung sowohl in der ganzen beobachteten Filmoberfläche als auch in jedem einzelnen Bereich, der innerhalb eines der beobachteten Dehnungsbänder liegt, unabhängig von der restlichen beobachteten Filmoberfläche zu untersuchen.

Die Entwicklung der Dehnungsverteilung während der Zugmessung in einem mesoskopischen Maßstab wird mit der DIC Methode analysiert. Abb. 7.2 zeigt die entsprechenden lokalen Dehnungsprofile während der Dehnung, die im mittleren Teil der Probe aufgenommen werden, wie schematisch im Nebenbild der Abb. 7.1 gezeigt ist. Ausgehend von den unten dargestellten Dehnungsprofilen und der Zuordnung zur gemittelten Zugspannung in Abb. 7.1 kann man erkennen, dass im mittleren Bereich der untersuchten Fläche ein Dehnungsband entsteht, wenn die Zugspannung den Wert von 7 MPa erreicht hat (1). Das Dehnungsband verbreitert sich weiter bei der Spannungserhöhung. Nach der Entstehung ist es fast senkrecht zur Filmkante ausgerichtet. Allerdings ändert sich nach der Verbreiterung seine Orientierung und nimmt eine diagonale Form an (2-3).

Wenn die angelegte Zugspannung den Wert von 12,3 MPa erreicht hat, bildet sich ein weiteres Dehnungsband, das diagonal zur Filmkante ausgerichtet ist. In der globalen Spannungs-Dehnungs-Kennlinie (Abb. 7.1) wird dabei das Zwischenplateau beobachtet (3)-(5). Am Ende des Plateaus (5) bei 2,1 % wird im linken Teil der untersuchten Fläche die Entstehung eines dritten Bandes festgestellt, das wiederum diagonal zur Filmkante ausgerichtet ist. Die lokale Dehnung innerhalb der beobachteten Dehnungsbänder verändert sich mit zunehmender mechanischer Belastung. Die Abhängigkeit der durch DIC ermittelten lokalen Dehnung von der angelegten mechanischen Belastung ist in Abb. 7.3 dargestellt. Dabei wird die beobachtete Fläche in drei kleinere Bereiche geteilt, so dass es möglich wird, die Entwicklung der lokalen Dehnung innerhalb des jeweiligen Bereiches zu analysieren, der innerhalb eines der beobachteten Dehnungsbänder liegt.

Abb. 7.3a zeigt die Entwicklung der lokalen Dehnung im zweiten Bereich der untersuchten Filmoberfläche. Wie man aus der Kurve erkennen kann, folgt die erste Steigerung der lokalen Dehnung bei der Zugspannung zwischen 6,8 und 9 MPa. Die Dehnung steigt dabei auf den Wert von 4,7 % und nimmt dann relativ langsam mit der Spannungserhöhung zu. Wenn die Spannung den Wert von etwa 23 MPa erreicht hat, folgt die zweite Steigerung der Dehnung bis auf einen Wert von etwa 12 % (zweites Plateau in der Charakteristik). Die aus den Plateaus ermittelten Zwillingsspannungen werden entsprechend durch  $\sigma_{ZWG1}$  (6,8 MPa) und  $\sigma_{ZWG2}$  (23 MPa) bezeichnet. Bei weiterer Erhöhung der Zugspannung bleibt die lokale Dehnung auf einem relativ konstanten Niveau. Im ersten Bereich der beobachteten Fläche (Abb. 7.3b) zeigt die Dehnungscharakteristik ein ähnliches Verhalten. In diesem Fall folgt die erste Zunahme der Dehnung zwischen 12,3 und 15,7 MPa. Die Dehnung steigt dabei auf den Wert von 2,6 % und ändert sich relativ langsam bis 24 MPa. Dann steigt die Dehnung wieder von 3,8 % auf 12,6 % an und bleibt bei weiterer Spannungserhöhung konstant.

Abb. 7.3c zeigt den lokalen Dehnungsverlauf im dritten Bereich der untersuchten Fläche. Im Gegensatz zu den beiden oben dargestellten Charakteristiken werden hier nur eine Steigerung und ein Dehnungsplateau beobachtet. Der maximale Wert, den die lokale Dehnung nach der Zugbelastung erreicht, beträgt etwa 6,5 %. Die entsprechende Zunahme der lokalen Dehnung erfolgt zwischen 18 und 24,2 MPa. Die Abhängigkeit der gemittelten lokalen Dehnung von der Zugspannung über die ganze beobachtete Fläche wird in der Abb. 7.3d dargestellt. In diesem Fall werden die beiden Punkte am Rand der untersuchten Filmoberfläche (ein Punkt im ersten Bereich und ein Punkt im dritten Bereich) ausgewählt. Die gemittelte lokale Dehnung über die ganze Fläche beträgt nach der Zugmessung ca. 10 % und entspricht damit etwa dem Wert, der mit der Zugmaschine global gemessen wird.



**Abbildung 7.3:** Die durch die DIC-Methode ermittelte Entwicklung der lokalen Dehnungen in Abhängigkeit von der angelegten Zugspannung zwischen zwei ausgewählten Punkten in der untersuchten Fläche. Die untersuchte Fläche wird in drei Bereiche geteilt. Die zwei Punkte werden entsprechend im ersten Bereich (a), im zweiten Bereich (b), im dritten Bereich (c) und an den Rändern der untersuchten Filmoberfläche (ein Punkt im ersten Bereich und ein Punkt im dritten Bereich) positioniert, so dass die mittlere Dehnung über die ganze Filmoberfläche berechnet werden kann.

Abb. 7.3c zeigt den lokalen Dehnungsverlauf im dritten Bereich der untersuchten Fläche. Im Gegensatz zu den beiden oben dargestellten Charakteristiken werden hier nur eine Steigerung und ein Dehnungsplateau beobachtet. Der maximale Wert, den die lokale Dehnung nach der Zugbelastung erreicht, beträgt etwa 6,5 %. Die entsprechende Zunahme der lokalen Dehnung erfolgt zwischen 18 und 24,2 MPa. Die Abhängigkeit der gemittel-



ten lokalen Dehnung von der Zugspannung über die ganze beobachtete Fläche wird in der Abb. 7.3d dargestellt. In diesem Fall werden die beiden Punkte am Rand der untersuchten Filmoberfläche (ein Punkt im ersten Bereich und ein Punkt im dritten Bereich) ausgewählt. Die gemittelte lokale Dehnung über die ganze Fläche beträgt nach der Zugmessung ca. 10 % und entspricht damit etwa dem Wert, der mit der Zugmaschine global gemessen wird.

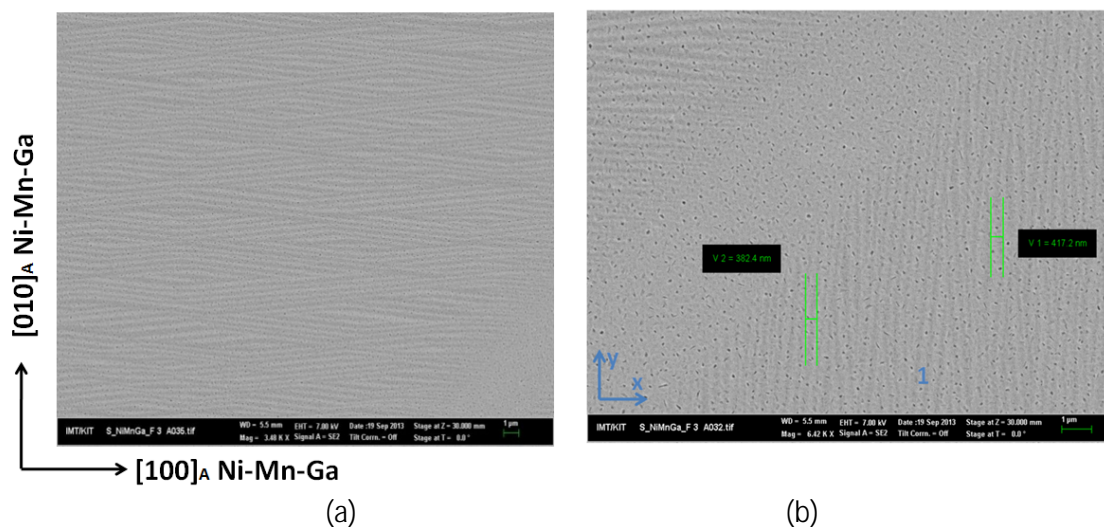
Ausgehend von den oben dargestellten DIC-Ergebnissen werden zwei unterschiedliche Arten des lokalen Dehnungsverhaltens wie folgt beobachtet. Im ersten Fall verläuft die Entwicklung der lokalen Dehnung in zwei Stufen, so wie im mittleren und linken Bereich der untersuchten Filmoberfläche gezeigt ist (Abb. 7.3a,b). Dieses Dehnungsverhalten kann in den DIC-Dehnungsprofilen durch eine zweistufige Farbveränderung erkannt werden. In der ersten Dehnungsstufe ändert sich die Farbe von grün zu gelb, dabei entsteht das erste Dehnungsplateau. Bei der weiteren Erhöhung der Zugspannung folgt die zweite Dehnungsstufe mit der Farbveränderung von gelb zu rot. Dabei entsteht das zweite Dehnungsplateau.

Im zweiten Fall wird nur ein Dehnungsplateau beobachtet. Dieses Dehnungsverhalten wird im rechten Teil der untersuchten Filmoberfläche ermittelt.

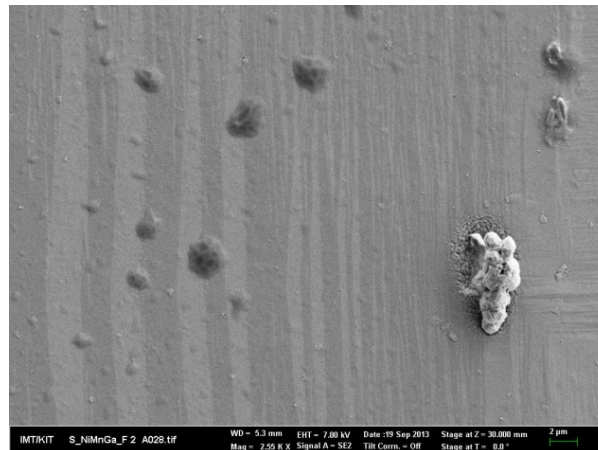
Um dieses Verhalten zu erklären, werden REM-Untersuchungen vor und nach der Zugmessung durchgeführt. Die entsprechenden REM-Aufnahmen von einem Teil der untersuchten Filmoberfläche Ni-Mn-Ga-ab225 sind in Abb. 7.4 dargestellt. Auf der REM-Aufnahme ist ein regelmäßiges periodisches Muster der Zwillingsgrenzen zu sehen, die entweder parallel (Abb. 7.4a) oder senkrecht (Abb. 7.4b) zur Filmkante ( $[100]A$ - bzw.  $[010]A$ -Kanten der Austenitelementarzelle) ausgerichtet sind. In Abb. 7.4b ist die untersuchte Oberfläche in der vergrößerten Form dargestellt. Wiederholte Ausrichtungen und die einheitliche Periode zwischen Zwillingsgrenzen deuten auf eine 14 M Martensit-Struktur hin. Es ist zu erkennen, dass die Zwillingsgrenzen in kleineren Bereichen (Laminaten) Gruppenweise parallel verlaufen und mit anderen Laminaten einen Winkel von ca.  $12^\circ$  einschließen. In

Arbeiten von A. Backen und A. Diestel werden periodische Zwillingsgrenzen mit einer ähnlichen Zwillingstruktur zur 14 M Martensit-Struktur als Typ X bezeichnet [Bac13]. Hier erfolgt die Zuordnung nur durch Vergleich. Um diese Zuordnung zu bestätigen, müsste eine detaillierte AFM-Untersuchung für die Bestimmung des a-c Verhältnisses (Modulierungstyp) durchgeführt werden.

Im anderen Teil der untersuchten Filmoberfläche Ni-Mn-Ga-ab225 wird nicht modulierter Martensit (NM) beobachtet (Abb. 7.5). In diesem Fall gibt es keine bestimmte Periode zwischen den unterschiedlich ausgerichteten Zwillingsgrenzen. Die entsprechenden martensitischen Varianten (hellere oder dunklere Bereiche auf der Oberfläche) zeigen unterschiedliche Dicken.

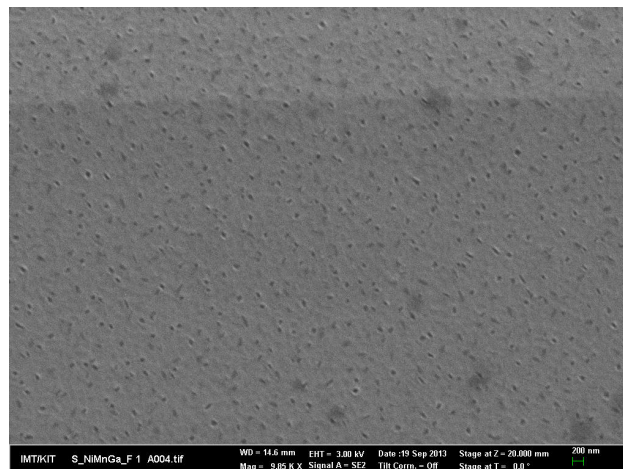


**Abbildung 7.4:** REM-Aufnahmen der Oberfläche des Ni-Mn-Ga-225ab Filmes mit einer periodischen Zwillingstruktur. Die Zwillingsgrenzen verlaufen in mehrere hundert  $\mu$ m großen Bereichen annähernd parallel (a) oder senkrecht (b) zu der längeren Filmkante (x-Richtung). Der Abstand zwischen den einzelnen Zwillingsgrenzen beträgt etwa 400 nm.



**Abbildung 7.5:** REM-Aufnahmen der Oberfläche des Ni-Mn-Ga-225ab Filmes mit einer nicht periodischen Zwillingsstruktur. Die nicht periodische Zwillingsstruktur ist an der nicht periodischen Ausrichtung der martensitischen Varianten erkennbar.

Aus den Messergebnissen der REM Untersuchung folgt, dass in den Ni-Mn-Ga-225ab Filmen sowohl periodische (14M) als auch nicht periodische (NM) Zwillingsstrukturen auftreten. Abhängig von der Zwillingsstruktur sowie Ausrichtung der Zwillingsgrenzen bezüglich der Zugrichtung können unterschiedliche Dehnungswerte erreicht werden.



**Abbildung 7.6:** REM-Aufnahmen der Oberfläche des Ni-Mn-Ga-225ab Filmes nach der Zugbelastung. Der größte Teil der Oberfläche ist glatt und zeigt keine Zwillingsgrenzen.

Die REM-Aufnahmen nach der Zugmessung zeigen keine eindeutige Zwillingsstruktur, was auf eine einheitliche Ausrichtung der Gitterzellen hindeutet. D.h. nach der Zugmessung sind die meisten Gitterzellen in die Zugrichtung eingestellt, so dass keine Zwillingsgrenzen beobachtet werden können.

### Zusammenfassung :

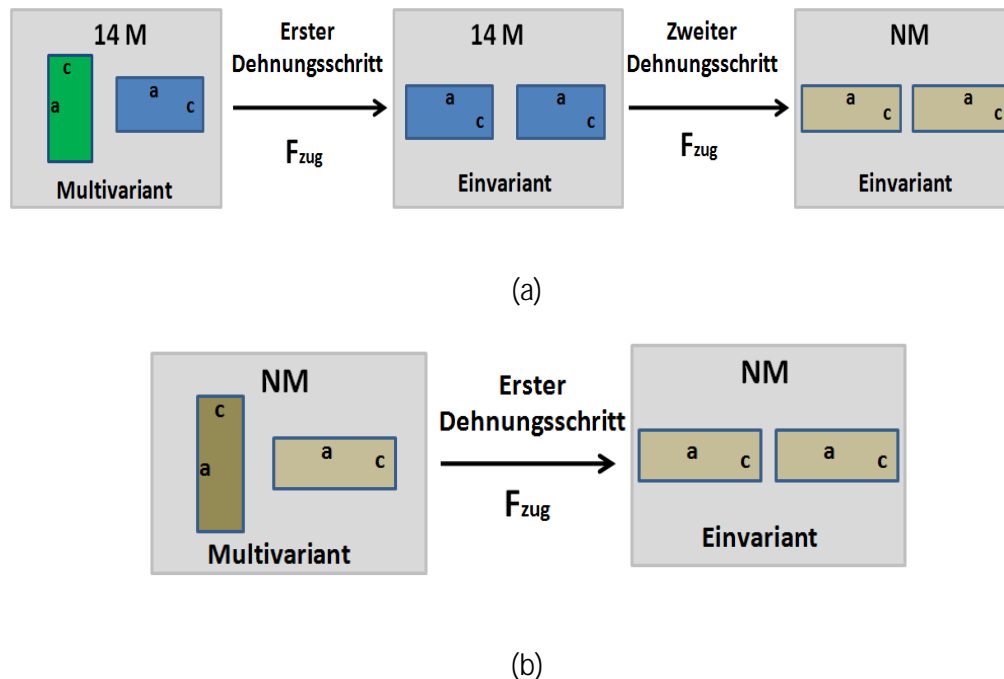
In diesem Teil der Arbeit wird die mechanisch induzierte Umorientierung der Zwillingsstruktur in Ni-Mn-Ga Filmen untersucht. Die Martensitstruktur wird dabei vor und nach der Zugbelastung auf der mikroskopischen Skala mit der REM-Methode analysiert.

Ausgehend von den REM-Untersuchungen befindet sich die Martensitstruktur des Filmes vor der Zugmessung in einem Multivariantenzustand, in dem Bereiche mit 14M und NM Martensit vorhanden sind. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die beobachteten periodischen Zwillingsstrukturen auf eine 14M Modulierung von X-Typ aufweisen [Bac13]. Nach der Zugbelastung konnten keine Zwillinge bei in REM-Untersuchungen erkannt werden. Was auf eine einheitliche Ausrichtung der Gitterzellen hindeutet.

Die Änderung der Martensitstruktur in Ni-Mn-Ga Filmen vor und nach der mechanischen Zugbelastung wurde auch von S.R. Yeduru untersucht [Yed12]. Dabei wurde festgestellt, dass die untersuchten Filme vor der Zugbelastung eine ausgeprägte 14M und NM Martensitstruktur aufweisen. Nach der Zugbelastung konnten bei REM-Untersuchungen keine Zwillinge mehr beobachtet werden. Die Röntgenuntersuchung (X-Ray) der gezogenen Probe zeigten eine große Intensitätsspitze, die dem Einvarianten NM Zustand (400 NM) entspricht, und zwei kleinere Spitzen, die von Martensitstrukturen mit 14M (040) und NM (004) entstehen. Somit wurde festgestellt, dass die untersuchten Ni-Mn-Ga Filme nach einer Zugbelastung fast vollständig zu einem einvarianten NM (400) Zustand übergehen.

Während der Zugmessung wird die DIC Methode verwendet, um die durch die Zwillingsgrenzenbewegung erzeugte Dehnung auf der mesoskopischen

Skala zu untersuchen. Ausgehend von der Zwillingsspannung und der durch die DIC Methode ermittelten Dehnung können Rückschlüsse auf das Umorientierungsverhalten der Martensitstruktur gezogen werden.



**Abbildung 7.7:** Schematische Darstellung der Umorientierung der Martensitstruktur. (a) Im ersten und zweiten Bereich der untersuchten Fläche. In diesen Bereichen verläuft die Dehnung in zwei Schritten. Der erste Dehnungsschritt wird durch die Umorientierung innerhalb der 14M Zwillingstruktur erzeugt. Der zweite Dehnungsschritt wird durch den Übergang von der 14M zur NM Modulierung erzeugt. (b) Im dritten Bereich der untersuchten Filmoberfläche verläuft die Dehnung in einem Dehnungsschritt, der durch den Übergang von der 14M zur NM Modulierung erzeugt wird.

Die DIC Auswertungen zeigen, dass die mechanisch induzierte Umorientierung der Kristallstruktur in einem oder in zwei Schritten verlaufen kann. In den Bereichen (erster und zweiter Bereich der beobachteten Filmoberfläche), wo sie in zwei Schritten verläuft, treten die ersten lokalen Dehnungsbänder bereits zwischen 7-12 MPa auf. Ausgehend von einer kleineren Energieschwelle zur Bewegung der Zwillingsgrenzen in der 14M Zwillingstruktur als im Vergleich zur NM, werden diese Dehnungen der Umorientierung innerhalb der 14M Phase zugeordnet. Beim ersten Dehnungsschritt

werden die langen  $a$ -Achsen in die Zugrichtung eingestellt. Der Längenunterschied zwischen den  $a$ - und  $c$ - Achsen in 14 M Phase beträgt etwa 9 % [Bac10], [Bac13]. Allerdings sind in der multivarianten 14M Zwillingstruktur die Gruppen von  $a$ - und  $c$ -Achsen nacheinander folgend in die Längsrichtung ausgerichtet. So wird bei der Zugmessung nur der Teil der Gitterzellen in die Zugrichtung umorientiert, bei dem die kurzen  $c$ -Achsen in die Längsrichtung liegen. Die anderen Gitterzellen sind von Anfang an mit der längeren  $a$ -Achse in diese Richtung orientiert. Dies führt dazu, dass die durch Umorientierung erzeugte Dehnung nur einen Teil (4,7 % bzw. 3,8 %) von dem maximalen Wert 9 % erreichen kann.

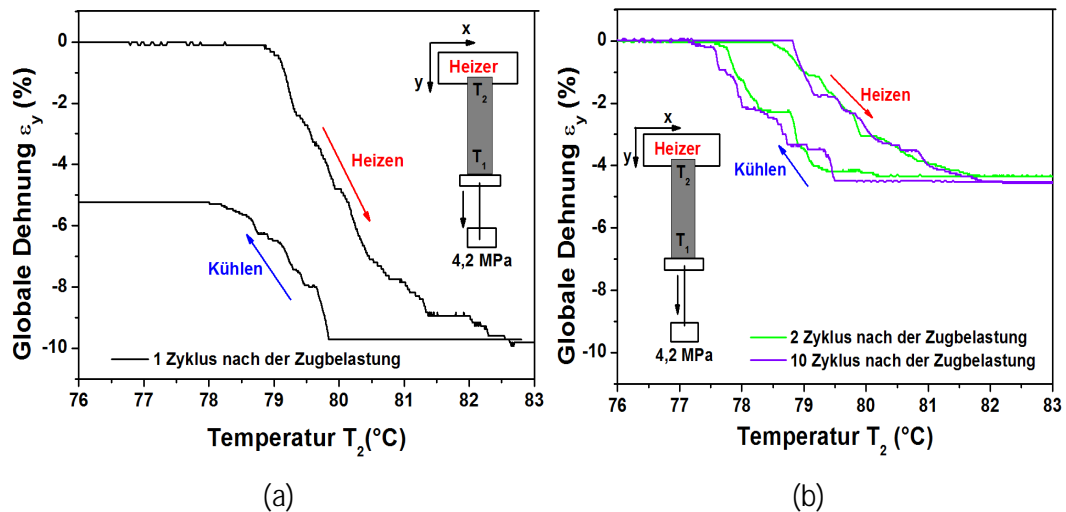
Im zweiten Dehnungsschritt bei der Zugbelastung von 24 MPa geht die 14M Struktur in die NM Struktur über. Die Gitterzellen der NM Struktur werden dabei mit ihren langen Achsen in Richtung der Zugbelastung ausgerichtet. Im Filmbereich (dritter Bereich der beobachteten Filmoberfläche), wo nur ein Dehnungsschritt bei der Zugbelastung 18-24 MPa beobachtet wird, findet die Umorientierung innerhalb der NM Zwillingstruktur statt. Nach der Zugbelastung befindet sich die Kristallstruktur des Ni-Mn-Ga Filmes fast vollständig in einem einvarianten NM Zustand, bei dem alle längeren Achse in die Längsrichtung ausgerichtet sind.

### 7.2 Thermo-mechanisches Training der Ni-Mn-Ga Filme

Die meisten in dieser Arbeit untersuchten Filme zeigen nach der Strukturierung Zwillingsspannungen höher als 20 MPa. So hohe Zwillingsspannungen beschränken allerdings den Einsatz der Filme in den magnetischen Formgedächtnisaktoren, weil eine Zwillingsspannung von 5 MPa ausreicht, um den magnetischen Formgedächtniseffekt zu blockieren [Kar06]. Um die Zwillingsspannung zu reduzieren, wird ein thermo-mechanisches Trainingsverfahren eingesetzt.

Das thermo-mechanische Training wird auf folgende Weise durchgeführt: Der Film wird zuerst mechanisch in der Zugmaschine gezogen, bis der plastische Dehnungsbereich vollständig abgeschlossen ist. Nach der Zugmes-

sung wird der Film ausgebaut, und thermisch inhomogen in einem Temperaturgradienten unter einer Gewichtsbelastung von etwa 4,6 MPa geheizt, bis die ganze Probe in die austenitische Phase umgewandelt ist. Detaillierte Untersuchungen der martensitischen Phasenumwandlung werden im nächsten Kapitel beschrieben. Nachdem die Probe in den austenitischen Zustand gebracht wird, folgt eine Abkühlung, bei der der Film vollständig in die martensitische Phase zurück umgewandelt wird. Die erste thermische Dehnungscharakteristik nach der mechanischen Zugmessung ist in Abb.7.8 dargestellt, in der die globale Dehnung des Filmes in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen ist. Der Versuchsaufbau ist schematisch im Nebenbild Abb. 7.8 gezeigt.



**Abbildung 7.8:** Die Dehnung-Temperatur-Kennlinien des Ni-Mn-Ga-225ab Filmes in einem Temperaturgradienten entlang der y-Richtung, unter einer mechanischen Zugbelastung von 4,2 MPa. (a) Der erste thermische Dehnungszyklus nach der Zugmessung. (b) Der zweite und zehnte Dehnungszyklus. Die Dehnung wird in y-Richtung gemessen.

Aufgrund des Temperaturgradienten zeigt die globale Dehnung einen entsprechend graduell ansteigenden und abfallenden Verlauf. Die kritische Temperatur, bei der die Umwandlung beginnt, liegt bei etwa 78,8 °C. Der Film wird dabei zusammengezogen. Die Kennlinie zeigt einen wellenartigen Verlauf. Dies deutet auf eine sprungartige Propagation der Phasenfront hin. Die graduelle Erhöhung der Dehnung endet bei etwa 83 °C. Bei dieser

Temperatur erreicht die Dehnung den Wert von etwa -9,8 %. Bei der Abkühlung beginnt die martensitische Umwandlung bei etwa 79,8 °C. Während der Abkühlung dehnt sich der Film graduell aus. Bei 77 °C ist der Umwandlungsvorgang komplett abgeschlossen. Nach der Abkühlung ist der Film um 4,5 % ausgedehnt. Die Globale Dehnung erreicht dabei den Wert von -5,3 %.

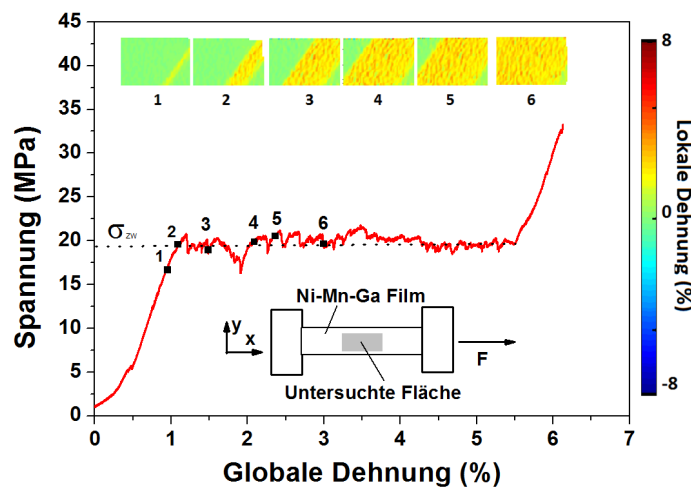
Das unterschiedliche Verhalten im Dehnungsverlauf zwischen Heizen und Kühlen kann ausgehend von den erreichten Dehnungswerten erklärt werden. Nach der Zugmessung entsteht bei der Phasenumwandlung zwischen Martensit und Austenit eine Dehnung von -9.8 %. Der Unterschied zwischen der langen Achs  $a_{14M}$  in der martensitischen Phase (14 M) und der kubischen Achse  $a_A$  in der austenitischen Phase  $((a_A - a_{14M}) / a_A)$  beträgt etwa -4,8 % [Bus09]. Der Unterschied zwischen der langen Achse  $c_{NM}$  in der nicht modulierten martensitischen Phase (NM) und der kubischen Achse  $a_A$  in der austenitischen Phase  $((a_A - c_{NM}) / a_A)$  beträgt etwa -13 % [Bus09]. Ausgehend von diesen Daten wird folgende Erklärung angenommen. Nach der Zugbelastung sollte sich die martensitische Struktur des Filmes in einem gemischten Zustand, bei dem 14 M und NM Strukturen gleichzeitig auftreten. Deswegen liegt die resultierende Dehnung im Bereich zwischen -4,6 und -13 %. Allerdings deutet die Dehnung von -9.8 % darauf hin, dass die NM Phase dominiert. Bei der martensitischen Umwandlung während der Kühlung entsteht eine Dehnung von etwa 4,5 %. Dieser Wert entspricht fast dem Unterschied zwischen  $a_{14M}$  und dem  $a_A$  von 4,8 % [Bus09]. In der Arbeit von S. Kaufmann wird der Unterschied zwischen beiden Gitterkonstanten allerdings mit 6,9 % angegeben [Kau10]. D.h. bei der Abkühlung wandelt die Probe bevorzugt in den martensitischen Zustand mit 14 M Struktur bei dem die meisten langen  $a_{14M}$  Achsen entlang der Filmkante ausgerichtet sind.

Beim zweiten thermischen Zyklus erfährt die Probe gleich große Dehnungen, so dass nach der Abkühlung der Film den Anfangszustand wieder erreicht. D.h. die Dehnungsänderungen bleiben beim Heizen und der darauffolgenden Abkühlung etwa auf dem gleichen Niveau. Die maximale Deh-



nungsänderung erreicht einen Wert von 4,5 %. Die beiden Messkurven des zweiten und zehnten Zyklus werden in Abb. 7.8b dargestellt. Nach zehn thermischen Trainingszyklen wird die Probe wieder mechanisch gezogen.

Die entsprechende Spannungs-Dehnungs-Charakteristik mit den dazugehörigen lokalen Dehnungskarten (DIC-Auswertungen) wird in Abb. 7.9 dargestellt. Im Vergleich zur Dehnungscharakteristik vor dem Training Abb. 7.1 wird hier nur ein Spannungsplateau beobachtet. Die Zwillingspannung beträgt etwa 19,4 MPa. Die plastische Dehnung erreicht dabei 5,6 %.

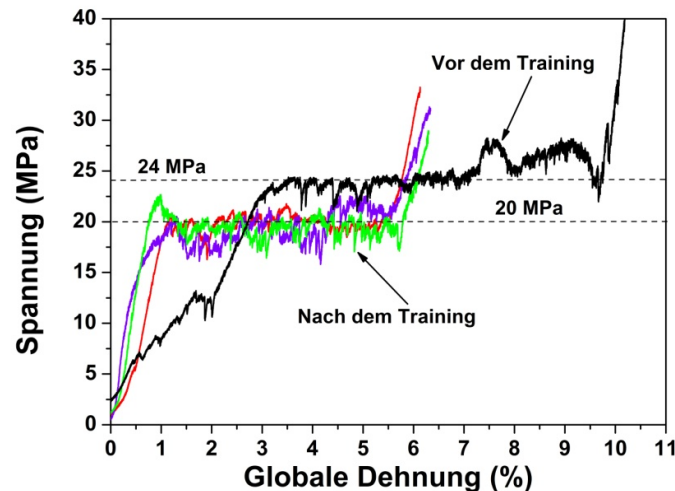


**Abbildung 7.9:** Die Spannungs-Dehnungs-Charakteristik des Ni-Mn-Ga-225ab Filmes nach dem thermo-mechanischen Training. Die angelegte Zugspannung wird als Funktion der globalen Dehnung gezeigt. Im oberen Bereich sind die Dehnungskarten, die durch DIC berechnet werden, dargestellt. Die Bewegung und Entstehung eines einzigen Dehnungsbandes wird in der untersuchten Fläche beobachtet. Die lokale Dehnung im Dehnungsband beträgt etwa 6 %. Seine Ausrichtung bezüglich der Filmkanten bleibt bei der Ausbreitung erhalten.

Die dazugehörigen Dehnungskarten zeigen die Entstehung und Bewegung eines Dehnungsbandes, was diagonal zur Filmkante ausgerichtet ist. Die lokale Dehnung innerhalb der deformierten Fläche bleibt konstant und beträgt etwa 6 %, was mit der globalen Dehnung übereinstimmt. Der Unterschied zwischen  $c_{NM}$  und  $a_{14M}$  beträgt etwa 7,4% [Kauf10]. Dieser Wert

liegt in der Nähe von der ermittelten lokalen Dehnung, was auf eine mögliche spannungserzeugte Umwandlung vom Einvariantenzustand in der 14 M Phase zur NM Phase hindeutet, d.h. durch die martensitische Phasenumwandlung unter mechanischer Belastung bildet sich in der martensitischen Phase ein Einvariantenzustand.

Nach der Zugmessung wird eine Reihe von thermischen Zyklen unter einer Zugbelastung von 4,2 MPa durchgeführt. Dann wird der Film in der Zugmaschine wieder gezogen. Die Messergebnisse der Zugmessungen vor und nach dem thermo-mechanischen Training sind in Abb. 7.10 zusammengefasst.



**Abbildung 7.10:** Spannungs-Dehnungs-Charakteristiken des Ni-Mn-Ga-225ab Filmes vor und nach dem Training.

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann man feststellen, dass die Spannungs-Dehnungs-Charakteristiken nach der thermischen Umwandlung nur ein Spannungsplateau bis maximal 5,8 % aufweisen. Vor dem thermischen Training hat die maximale Dehnung einen Wert von etwa 10 %. Am Anfang vor der martensitischen Umwandlung war die Zwillingsstruktur in einem Multivariantenzustand. Hier hatten einige Varianten energetisch günstigere Ausrichtungen, die bei kleineren Zugbelastungen zwischen 6 und 12 MPa

umorientiert werden können. Diese Umorientierungen werden in der Dehnungscharakteristik als Spannungssoszillationen und ein relativ niedriges Spannungsplateau beobachtet. Nach dem Training wird der Film in einen Einvariantenzustand gebracht, bei dem die langen  $a_{14M}$ -Achsen in die Längsrichtung ausgerichtet sind. Bei der Zugbelastung wird in diesem Fall nur ein Spannungsplateau beobachtet (Übergang von 14M zu NM). Die dazugehörigen DIC-Auswertungen durch einen einzigen Dehnungsband können diese Annahme bestätigen.

Die Zwillingspannung sinkt nach dem ersten Trainingszyklus auf 20 MPa und bleibt dann nach weiteren Trainingszyklen ungefähr auf dem gleichem Niveau erhalten. Somit war es nach dem oben beschriebenen thermo-mechanischen Training möglich die Zwillingspannung von 24 auf 20 MPa zu reduzieren, was immer noch zu hoch ist, um den magnetischen Formgedächtniseffekt im Film zu aktivieren.

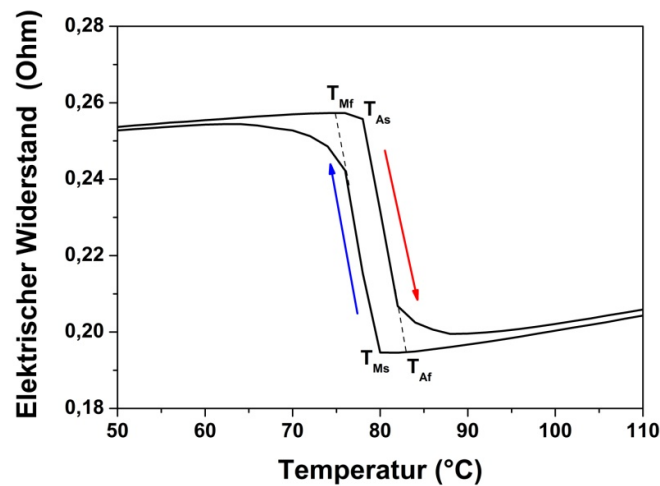
## 8. Martensitische Phasenumwandlung in freistehenden Ni-Mn-Ga Filmen

In diesem Kapitel wird die martensitische Umwandlung in freistehenden Ni-Mn-Ga Filmen durch In-Situ-Verfahren, wie elektrische Widerstandsmessung, optische Mikroskopie und DIC-Methoden untersucht. Die Kombination dieser Methoden ermöglicht es, ein Einblick in die martensitischen Umwandlung auf der makroskopischen und mesoskopischen Ebene zu gewinnen und die Ausrichtung der martensitischen Varianten während des Phasenüberganges zu analysieren. Es wird gezeigt, dass die Entstehung und Verbreiterung der Martensit-Austenit Phasengrenzen durch die Einstellung eines Temperaturgradienten entlang des Films kontrolliert werden kann, wie es im Kapitel 6 für die Ni-Mn-Ga Folien vorgestellt wurde.

### 8.1 Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen

Die Phasenumwandlungstemperaturen der Filme (s. Tabelle 3.2) werden mit einer Widerstandsmessung bestimmt. Dafür wird der Film in einen Kryostaten eingebaut und an vier Stellen elektrisch kontaktiert. Der Widerstand wird in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Eine Widerstandscharakteristik des Ni-Mn-Ga-ab225 Films ist in der Abb. 8.1 dargestellt. Wie man aus der Messung erkennen kann, werden beim Erhitzen und Abkühlen ähnlich wie bei einkristallinen Ni-Mn-Ga Folien abrupte Änderungen des Widerstands beobachtet. Diese Änderungen entstehen auf Grund der Phasenumwandlung. Die austenitische Phase hat einen kleineren Widerstand als die martensitische Phase. Beim Erhitzen, wenn die Temperatur von 78 °C erreicht ist, beginnt der Widerstand zu sinken. Dies deutet auf die Entstehung der austenitischen Phase hin. Bei der Temperatur von 83 °C ist Umwandlung komplett abgeschlossen, so dass der ganze Film in die austenitische Phase umgewandelt ist, und der Widerstand den kleinsten Wert erreicht hat.

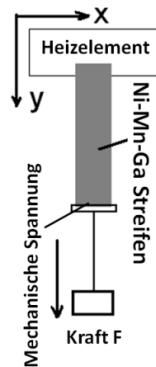
Die beiden Temperaturen werden entsprechend als Austenitstart  $T_{As}$  und Austenitend  $T_{Af}$  bezeichnet. Bei der Abkühlung wird eine sprunghafte Widerstandsänderung zwischen Temperaturen von 80 °C und 75 °C beobachtet, dies deutet auf eine Rücktransformation in die martensitische Phase hin. Die beiden Temperaturen werden entsprechend als Martensitstart  $T_{Ms}$  und Martensitend  $T_{Mf}$  bezeichnet.



**Abbildung 8.1:** Widerstandcharakteristik in Abhängigkeit von der Temperatur beim Heizen und Kühlen eines Ni-Mn-Ga Films.

## 8.2 Einfluss eines Temperaturgradienten auf die martensitische Umwandlung

Der schematische Versuchsaufbau für die optische Untersuchung der Phasenumwandlung wird in Abb. 8.2 gezeigt. Ein Ende des Films wird auf ein beheizbares Substrat befestigt. Das andere Ende bleibt freistehend, so dass bei der Temperaturänderung des Substrates ein Temperaturgradient entlang des Filmes entsteht. Die globale Dehnung, die während der Phasenumwandlung entsteht, wird in Abhängigkeit von Temperatur durch optische Mikroskopie bestimmt. Die Mikroskopkamera wird dabei auf 100fache Vergrößerung eingestellt.

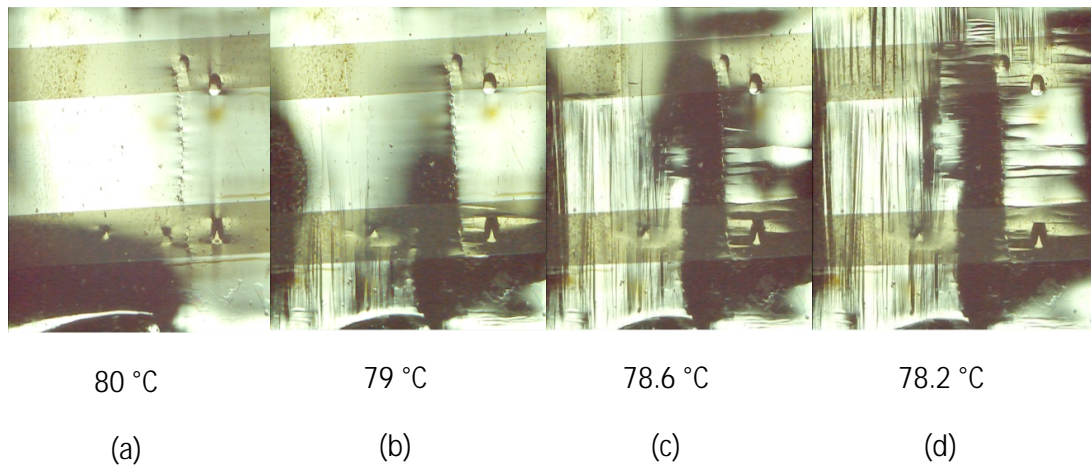


**Abbildung 8.2:** Schematische Darstellung des Messaufbaus. Ein Temperaturgradient entsteht entlang der y-Richtung durch die Erwärmung des Heizelementes. Die thermischen Versuche mit der Phasenumwandlung werden unter mechanischer Belastung durchgeführt.

Sie hat eine Auflösung von 5  $\mu\text{m}$  per Pixel. Die Erwärmung des Substrates wird mit einer konstanten Rate von 6 K/min durchgeführt. Die Entwicklung der Temperatur entlang des Ni-Mn-Ga Streifens wird über kalibrierte Temperatursensoren und Infrarot-Thermographie gemessen.

Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird das Substrat durch Luftkonvektion mit einer durchschnittlicher Kühlrate von 4 K/min abgekühlt.

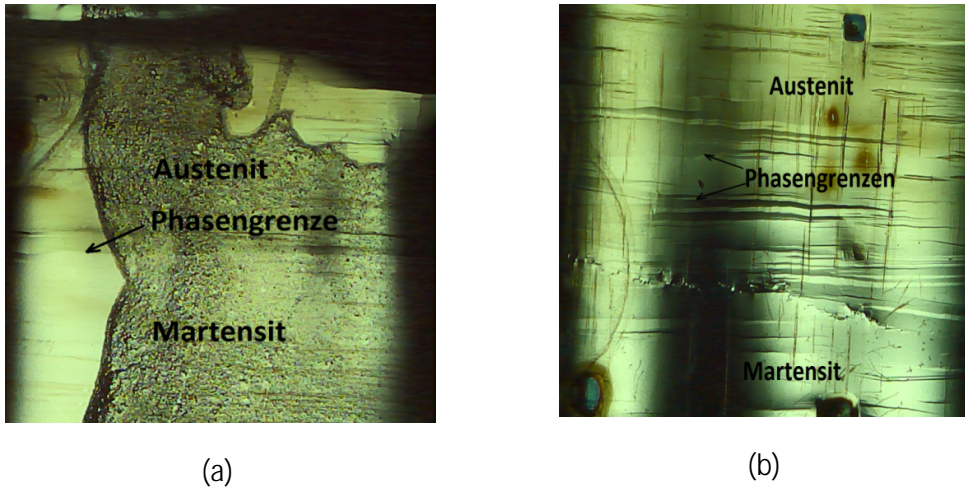
Die Mikroskopaufnahmen von der Probenoberfläche, die während der martensitischen Umwandlung aufgenommen wurden, sind in Abb. 8.3 (a-d) gezeigt. Der Film wird dabei mit einer mechanischen Spannung von 0,2 MPa belastet, um die Oberfläche während der Umwandlung flach zu halten. Die temperaturabhängigen hoch aufgelösten Aufnahmen zeigen die Bildung der martensitischen Mikrostruktur auf der Oberfläche von  $1 \times 1,6 \text{ mm}^2$  im mittleren Teil der Probe. In der austenitischen Phase (Abb. 8.3a bei 80 °C) ist die Oberfläche nahezu flach, mit Ausnahme einiger Kratzer auf der Oberseite, die bei der Probenvorbereitung erzeugt wurden.



**Abbildung 8.3:** Die Filmoberfläche von Ni-Mn-Ga-ab227 während der Phasenumwandlung

Bei der Abkühlung bildet sich die martensitische Phase in der Form von periodischen Zwillingsgrenzen, die im unteren Teil der beobachteten Filmoberfläche parallel und senkrecht zur Phasengrenze ausgerichtet sind. Bei einer Temperatur von  $79^{\circ}\text{C}$  bleibt der obere Teil der Oberfläche im austenitischen Zustand, der untere Teil wandelt in die martensitische Phase um. Nach weiterer Abkühlung wird die ganze Oberfläche mit martensitischen Varianten ausgefüllt. Die unterschiedliche Ausrichtung der Zwillingsgrenzen kann durch die unterschiedlichen Oberflächenspannungen, die durch Oberflächendefekte erzeugt werden, erklärt werden. Die Länge der  $b_{14M}$ -Achse der Kristallstruktur ist nahezu mit den Gitterkonstanten der austenitischen Elementarzelle identisch. Folglich ist die Ausrichtung der  $b_{14M}$ -Achse parallel zur Ebene der Phasengrenze energetisch günstiger. Es erfordert die Ausrichtung der  $c_{14M}$  und  $a_{14M}$ -Achsen senkrecht zur Phasengrenze. Diese Art von Zwillingsbildung heißt *a-c* Zwilling. Die *a-c* Zwillingsbildung hat den größten Unterschied in den Gitterkonstanten und kann daher am effizientesten die martensitische Verzerrung der benachbarten Varianten kompensieren. Aufgrund der Kratzer und Oberflächendefekte wird diese Ausrichtung nicht auf dem gesamten untersuchten Bereich beobachtet, sondern nur im rechten Teil der Oberfläche, wo die Zwillingsgrenzen parallel zur Phasengrenze ausgerichtet sind. Die Spannung, die durch die Kratzer einge-

führt wird, richtet die Varianten in unterschiedliche Richtung bezüglich der Phasengrenze ein, so entstehen im linken Teil der beobachteten Oberfläche senkrecht gerichtete Zwillingsgrenzen.



**Abbildung 8.4:** Filmoberfläche während der Phasenumwandlung: (a) Im oberen Teil des Filmes in der Nähe der Fixierung verläuft die Umwandlung in einem schmalen Flächenbereich. Daher ist nur eine Phasengrenze zu sehen, (b) Im mittleren Teil der Probe verläuft die Umwandlung in einem breiteren Flächenbereich. Daher sind mehrere Phasengrenze zu sehen.

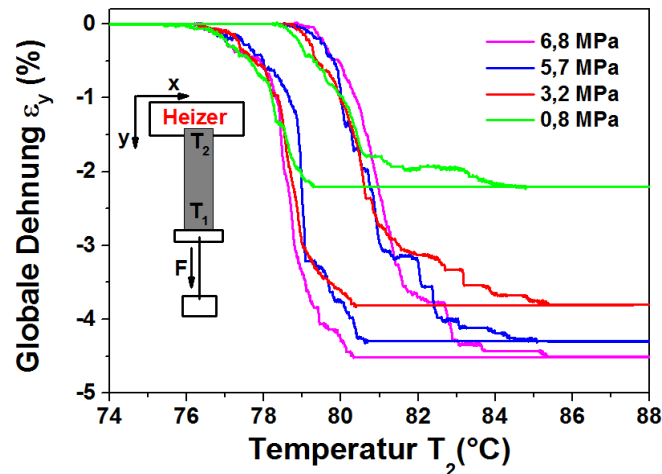
Die Aufnahmen in der Abb. 8.4 zeigen die Filmoberfläche bei der Phasenumwandlung in der Nähe der Fixierung und im mittleren Teil der Probe. Die Probe wird bei diesen Aufnahmen mit einer Zugspannung von 5,8 MPa belastet. In der Nähe der Fixierung an einem keramischen Plättchen kann die Umwandlungsfront zwischen Martensit und Austenit erkannt werden. Dies folgt aus dem größten Temperaturunterschied zwischen dem keramischen Halter und der Filmoberfläche in der Nähe der Fixierung. In der Mitte des Filmes, wo der Temperaturgradient kleiner ist, verläuft die martensitische Umwandlung in einem größeren Bereich. So bewegen sich einige Umwandlungsgrenzen gleichzeitig. Sie sind senkrecht zur Filmkante ausgerichtet (Abb. 8.4b). Die oben dargestellten Bilder zeigen, welchen Einfluss der Temperaturgradient auf die Form der Umwandlungsphase hat. Folglich verläuft bei kleineren Gradienten die Umwandlung durch mehrere Pha-



sengrenzen, bei höheren Gradienten bildet sich nur eine Phasengrenze, was im Einklang mit den Untersuchungen an Ni-Mn-Ga Folien (Kapitel 6) ist.

### 8.3 Thermo-mechanische Aktuierung

Abb. 8.5 zeigt eine makroskopische Dehnungscharakteristik des Ni-Mn-Ga-ab227 Filmes bei der Martensit-Austenit-Phasenumwandlung in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Zugbelastungen. Die globale Dehnung, die bei der Phasenumwandlung unter Belastung von 0,8 MPa gemessen wird, entspricht der grünen Kurve.



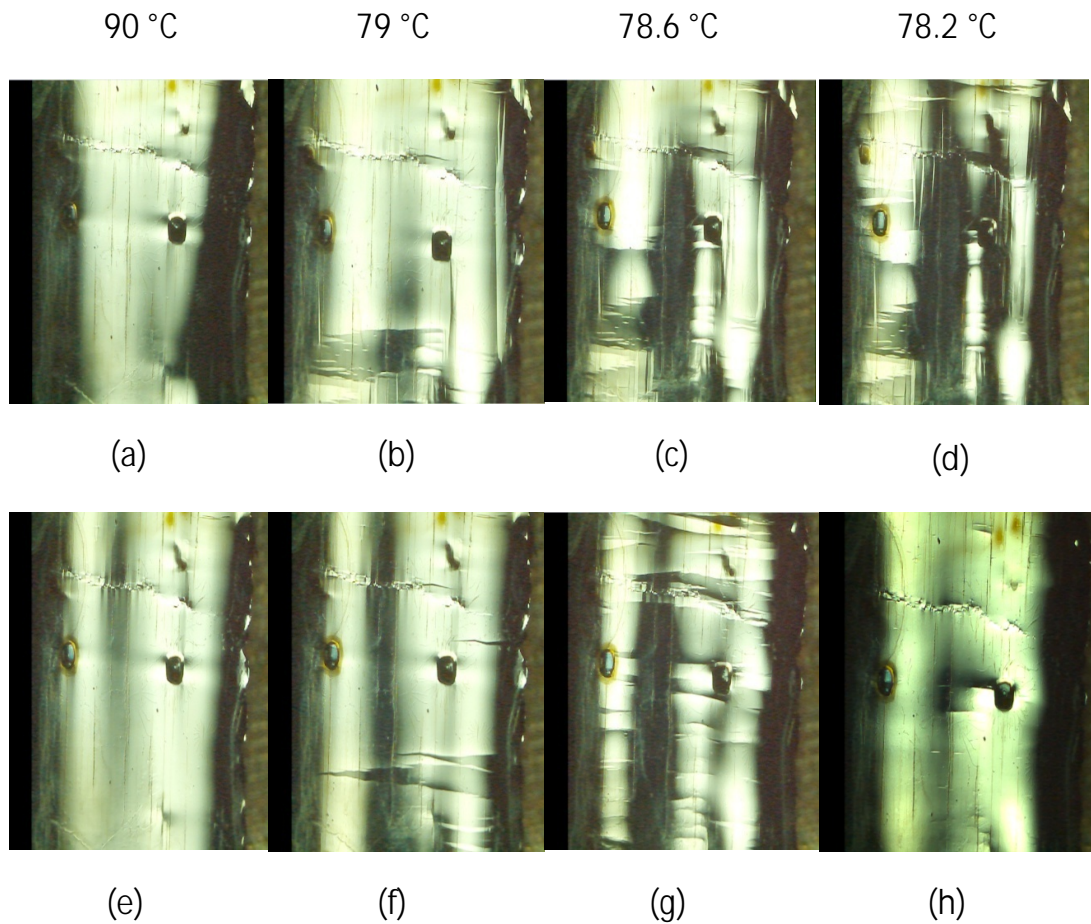
**Abbildung 8.5:** Makroskopische Dehnungscharakteristik des Filmes Ni-Mn-Ga-ab227 bei der Martensit-Austenit Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_2$  am Heizelement bei unterschiedlichen Zugbelastungen.

Die kritische Temperatur, bei der die Umwandlung beginnt, liegt zwischen 78 und 79 °C. Die Charakteristik zeigt einen wellenartigen Charakter. Dies deutet auf einen nicht einheitlichen Verlauf der Phasenumwandlung hin. Die graduelle Erhöhung der Dehnung endet bei etwa 83 °C. Bei dieser Temperatur erreicht die Dehnung den Wert von etwa -2,2 %. Bei Abkühlung beginnt die martensitische Umwandlung bei etwa 80 °C. Während der Abkühlung dehnt sich der Film graduell aus. Bei 78 °C ist der Umwand-

lungsvorgang komplett abgeschlossen. In den folgenden Messungen wird die Belastung schrittweise erhöht. Die rote Kurve entspricht der Dehnungscharakteristik, die bei einer Belastung von 3,25 MPa gemessen wurde. Die maximale Dehnung erreicht dabei den Wert von -3,8 %. Die weitere Vergrößerung der Belastung führt zur Erhöhung der maximalen Dehnung auf etwa -4,5 % bei einer Belastung von 6,8 MPa. Die Abhängigkeit der globalen Dehnung von der angelegten Zugspannung kann durch den oben beschriebenen Einfluss der Oberflächendefekte auf die Phasenumwandlung erklärt werden. Um diesen Effekt übersichtlich zu zeigen, wird der Verlauf der Phasenumwandlung in einem Bereich mit sichtbaren Oberflächendefekten optisch untersucht.

Die entsprechenden Mikroskopaufnahmen der Filmoberfläche während der Phasenumwandlung sind in Abb. 8.6 dargestellt. Die Bilder (a-d) wurden bei der Belastung von 0,8 MPa aufgenommen. Nach der martensitischen Umwandlung werden auf der Filmoberfläche zahlreiche Zwillingsstrukturen beobachtet, die senkrecht und parallel zur Filmkante ausgerichtet sind. Wenn dagegen eine mechanische Spannung von 6,8 MPa angelegt wird, zeigt die Filmoberfläche im martensitischen Zustand kaum sichtbare Zwillingsgrenzen. Dies deutet auf einen Einvariantenzustand hin, bei dem die langen  $a_{14M}$  Achsen entlang der Belastung (in die Längsrichtung) ausgerichtet sind.

Zur Ausdehnung in die laterale Richtung (y-Richtung) bei der martensitischen Phasenumwandlung tragen nur  $a_{14M}$ -Achsen bei. Dabei gelten zwischen den Gitterkonstanten in 14M Martensit und Austenit folgende Verhältnisse:  $a_{14M} > a_A$ ,  $b_{14M} \approx a_A$  und  $c_{14M} < a_A$ . Dementsprechend führt die Ausrichtung der  $a_{14M}$ -Achsen in die x- oder z-Richtung zur Reduzierung der Dehnung in y-Richtung. Wenn die angelegte Spannung zu klein ist, dominiert der Einfluss von Defekten. Dann richten sich  $a_{14M}$ -Achsen in unterschiedliche Richtungen aus.



**Abbildung 8.6:** Optische Mikroskopaufnahmen der Filmoberfläche während der martensitischen Phasenumwandlung beim Kühlen bei der Belastung 0,8 MPa (a-d) und 6,8 MPa (e-h)

Nur ein Teil von Ihnen wird in die  $y$ -Richtung liegen. Als Ergebnis entsteht bei der Umwandlung eine kleinere Dehnung von -2,2 %. Wenn die angelegte Spannung ansteigt, um den Einfluss von Defekten zu übertreffen, werden die  $a_{14M}$ -Achsen in die Längsrichtung ausgerichtet. Dann kann die globale Dehnung den Wert erreichen, der dem Unterschied zwischen  $a_{14M}$  und  $a_A$  (4,8 %) entspricht. Die kritische Belastung, die angelegt werden muss, um die Kristallstruktur des Ni-Mn-Ga Filmes bei der martensitischen Phasenumwandlung in einen Einvariantenzustand zu bringen, hängt von der Anzahl der Defekte ab. Proben mit einer glatten Oberfläche (keine sichtbare Defekte auf der makroskopischen und mesoskopischen Ebene) können

in den Einvariantenzustand während der Phasenumwandlung bei einer Zugbelastung von 2-4,2 MPa (siehe Abb. 7.8b) gebracht werden. Bei Proben mit sichtbaren Defekten, z.B. die Probe Ni-Mn-Ga-ab227 (Abb. 8.5), wird eine höhere Spannung (6,8 MPa) benötigt, um die Kristallstruktur in den Einvariantenzustand zu bringen.

## 9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das Aktuierungsverhalten von einkristallinen Ni-Mn-Ga Legierungen, das auf dem magnetischen Formgedächtniseffekt (MSM-Effekt) und der Kopplung zwischen ihren magnetischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften basiert, untersucht. Es werden drei verschiedene Aktuierungsarten vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit als magneto-mechanische, magneto-thermische und thermo-mechanische Aktuierung bezeichnet werden.

Bei der magneto-mechanischen Aktuierung wird die Ni-Mn-Ga Probe im ersten Schritt magnetisch durch den MSM-Effekt deformiert und im zweiten Schritt durch eine mechanisch induzierte Dehnung zum Anfangszustand zurückgestellt wird. Die magneto-thermische Aktuierung wird durch die thermisch induzierte Phasenumwandlung beim angelegten magnetischen Feld erzeugt. Die dabei entstehende Dehnung kann durch die Richtung des magnetischen Feldes beeinflusst werden.

Bei der thermo-mechanischen Aktuierung wird die thermisch induzierte Phasenumwandlung unter einer mechanischen Belastung erzeugt. Abhängig von der Belastungsstärke kann die dabei entstehende Dehnung verändert werden.

Zwei Arten der Ni-Mn-Ga Proben werden in dieser Arbeit verwendet. Bei der ersten Art handelt es sich um dünne Folien (*Top-Down* Methode), die durch mechanisches Schneiden und darauffolgendes Polieren aus einem einkristallinen Volumenmaterial hergestellt werden. Die zweite Art der untersuchten Ni-Mn-Ga Proben werden durch Kathodenzerstäubung als dünne Filme hergestellt (*Bottom-Up* Methode). Die verschiedenen Herstellungsmethoden führen zur Entstehung unterschiedlicher Zwillingsstrukturen: 10M Martensit in Ni-Mn-Ga Folien; NM und 14M Martensit in Ni-Mn-Ga Filmen.

Im ersten Teil der Arbeit wird auf die Untersuchung der Zwillingsstrukturen der Ni-Mn-Ga Folien eingegangen. Zuerst wird gezeigt, wie Zwillingsgrenzen mit unterschiedlichen Ausrichtungen erzeugt werden können. Abhängig von der Ausrichtung bezüglich der längeren Folienkante werden die Zwillingsgrenzen entsprechend als diagonal, senkrecht oder parallel bezeichnet. Magnetische und mechanische Eigenschaften der Folien werden in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Zwillingsgrenzen untersucht. Die Folien mit diagonalen Zwillingsgrenzen zeigen die höchste magnetisch induzierte Dehnung in Längsrichtung (x-Richtung) von 5,7 % bei der magnetischen Feldstärke von 0,18 T. Die kleinste Zwillingsspannung von 0,6 MPa mit der mechanisch induzierten Dehnung von 5,6 % wird bei den Folien mit senkrechten Zwillingsgrenzen bezüglich der x-Richtung gemessen.

Die Möglichkeit, die Zwillingsgrenzen unterschiedlich auszurichten, ist für technische Anwendungen von besonderem Vorteil. Abhängig von der Ausrichtung der Zwillingsgrenzen wird die Folie entweder in der Breite oder Länge verändert. Die Ausrichtung der Zwillingsgrenzen bestimmt die Richtung des magnetischen Feldes, das für die MSM-Aktuierung notwendig ist.

Um die Zwillingspannung zu reduzieren und die durch MIR erzeugte Dehnung zu erhöhen, werden an den Ni-Mn-Ga Folien magneto-mechanische und magneto-thermische Trainingszyklen durchgeführt. Beim thermomagnetischen Training, bei dem die martensitische Phasenumwandlung in einem äußeren magnetischen Feld erfolgt, können bessere Ergebnisse als beim magneto-mechanischen Training erzielt werden. Die magnetische Dehnung ist nach dem magneto-thermischen Training bei allen untersuchten Folien höher als 5 %.

Nach dem Training wird die magneto-mechanische Aktuierung der Ni-Mn-Ga Folien untersucht, bei der die Ni-Mn-Ga Folien im ersten Schritt durch MIR magnetisch zusammengezogen und dann mechanisch wieder ausgedehnt werden. Der Aktuierungshub kann dabei durch die Einstellung der magnetischen Feldstärke kontrolliert werden. Um die bei der Aktuierung erzeugte Arbeitsdichte zu bestimmen, wird die durch eine Feder angelegte

mechanische Belastung zwischen 0 und 2 MPa schrittweise verändert. Um einen Referenzwert zu bilden, wird die MIR Aktuierung auch bei den Volumenkristallproben untersucht. Die maximale Arbeitsdichte von  $75,175 \text{ kJ/m}^3$  wird bei der Druckbelastung von 1,42 MPa gemessen. In der Folie mit der Dicke von  $50 \text{ }\mu\text{m}$  beträgt die maximale Arbeitsdichte nur  $41,9 \text{ kJ/m}^3$  bei der Zugbelastung von 1,2 MPa. Ein wesentlicher Grund für diesen Unterschied liegt in den unterschiedlichen Randbedingungen in beiden Fällen. Bei der Probe mit der kleineren Dicke spielt das Verhältnis Oberfläche/Volumen eine größere Rolle. Je größer das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen ist, desto stärker ist der Einfluss der Oberflächendefekte auf die Umorientierung der martensitischen Varianten und dementsprechend auf die magneto-mechanische Dehnung der Probe. Trotz der kleineren Arbeitsdichte konnten über 250 Zyklen der magneto-mechanischen Aktuierung der Ni-Mn-Ga50b Folie reproduzierbar erzeugt werden. Dies zeigt, dass die Ni-Mn-Ga Folien mit einer Dicke zwischen  $50$  und  $80 \text{ }\mu\text{m}$  erfolgreich im Bereich der Mikroaktorik eingesetzt werden können.

Als weiteres Aktorprinzip wird der thermisch induzierte Formgedächtniseffekt in einem Temperaturgradienten mit/ohne äußeres Magnetfeld vorgestellt. Die Entstehung und die reversible Bewegung einer einzelnen Phasengrenze zwischen dem martensitischen und austenitischen Zustand kann in einem äußeren magnetischen Feld von 150 mT und einem Temperaturgradienten von wenigen Grad kontrolliert werden. Das angelegte magnetische Feld führt zur Entstehung eines Einvariantenzustands in der martensitischen Phase, so dass beim Phasenübergang eine reproduzierbare Dehnung von etwa 3,9 % (bei einem in x-Richtung angelegten magnetischen Feld) und von etwa -1,9 % (bei einem in y-Richtung angelegten magnetischen Feld) entsteht. Diese Ergebnisse sind für weitere Entwicklungen miniaturisierter Folien- und Dünnschichtaktoren von großer Bedeutung, da das Aktorprinzip in kleinen Dimensionen große Arbeitsdichten verspricht und auch bei hohen kritischen Spannungen zur Bewegung von Zwillingsgrenzen über 3 MPa eine Aktuierung möglich ist. Zugleich eröffnet das vorgestellte Aktorprinzip neue Möglichkeiten zur Positionierung.

Im zweiten Teil der Arbeit steht die Untersuchung epitaktischer Ni-Mn-Ga Filme im Vordergrund. Die Filme werden auf einem Cr-Substrat mit Hilfe der Kathodenzerstäubungsmethode hergestellt. Weil die Bindung zum Substrat die Bewegung von Zwillingsgrenzen und die bei der Phasenumwandlung entstehende Dehnung blockieren kann, werden die Filme zuerst vom Substrat naschemisch gelöst. Im Vergleich zu einkristallinen Ni-Mn-Ga Folien, zeigen epitaktische Ni-Mn-Ga Filme eine wesentlich komplexere martensitische Struktur mit verschiedenen Modulierungsarten (14M und NM Martensit), die bei der REM-Untersuchung festgestellt werden. Dies führt dazu, dass abhängig von der Zwillingsstruktur und Ausrichtung der Zwillingsgrenzen unter einer mechanischen Zugbelastung ein unterschiedliches Dehnungsverhalten auftritt. Die mit der digitalen Bildkorelationsmethode (DIC) ermittelten Auswertungen zeigen erste Dehnungsbänder, die durch mechanisch induzierte Bewegung der Zwillingsgrenzen erzeugt werden, in Filmbereichen mit 14M Martensit, danach in Bereichen mit NM Martensit. In Bereichen mit 14M Martensit verläuft die Umorientierung in zwei Schritten. Der erste Dehnungsschritt verläuft bei der Zugbelastung von 7-12 MPa. Es wird angenommen, dass er durch die Umorientierung innerhalb 14M Martensit hervorgerufen wird. Der zweite Dehnungsschritt wird als intermartensitische Umwandlung von 14 M in NM Martensit interpretiert. Die Bereiche mit NM Martensit zeigen nur einen Dehnungsschritt, der durch Umorientierung der Zwillingsstruktur innerhalb der NM Martensit erzeugt wird. Die Zwillingsspannung im NM Martensit ist mit 24 MPa wesentlich höher als im 14M (7-12 MPa).

Die Zwillingspannung von 24 MPa kann durch thermo-mechanisches Training nicht wesentlich reduziert werden. Die kleinste Zwillingspannung, die nach dem Training erreicht wird, liegt bei etwa 20 MPa. Die maximale globale plastische Dehnung erreicht in diesem Fall etwa 6 %. Die DIC-Auswertungen zeigen die Entstehung und Bewegung nur eines einzigen Dehnungsbandes, das diagonal zur längeren Filmkante ausgerichtet ist. Die lokale Dehnung innerhalb der deformierten Fläche beträgt etwa 6 %, was mit der globalen Dehnung übereinstimmt. Der Unterschied zwischen  $c_{NM}$  und  $a_{14M}$  beträgt etwa 7%. Dieser Wert liegt in der Nähe von der ermittel-



ten lokalen Dehnung, was auf eine mögliche spannungsinduzierte intermartensitische Umwandlung von 14 M in NM Martensit hindeutet.

Auf Grund der hohen Zwillingsspannungen war es unmöglich in den untersuchten Filmen den MSM-Effekt zu erzeugen. Die einzige Möglichkeit für die Aktuierung, die bei den untersuchten Filmen funktioniert, ist thermomechanische Aktuierung. In diesem Fall kann hohe Zwillingsspannung die Aktuierung nicht blockieren. Die Dehnung wird dabei durch die thermisch induzierte Phasenumwandlung unter einer mechanischen Belastung reversibel erzeugt. Die Dehnungswerte hängen dabei sowohl von der Stärke der angelegten Belastung als auch von der Qualität der Filmoberfläche ab. So bei den Proben mit relativ sauberen Oberflächen (kaum optisch sichtbare Defekte), kann eine reversible thermische Dehnung von 4,5 % bereits bei der Zugbelastung von 2 MPa gemessen werden. Bei den Proben mit unsauberen Filmoberflächen (deutlich sichtbare Defekte) wird eine Zugbelastung von 6,8 MPa dafür benötigt. Die Dehnung von 4,5 % kann durch einen Übergang zwischen 14M Martensit und Austenit interpretiert werden.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis aus der Sicht der Aktuierung, dass die untersuchten Ni-Mn-Ga Filme nach einer Zugbelastung von mindestens 20 MPa eine thermisch induzierte Dehnung von 10 % aufweisen. Das ist die höchste thermische Dehnung, die bis jetzt in Ni-Mn-Ga Filmen gemessen wurde. Die Dehnung von 10 % kann durch einen Übergang zwischen NM Martensit und Austenit interpretiert werden.

Auf Basis der erzielten Messergebnisse lässt sich zeigen, dass die Ni-Mn-Ga Folien und Filmen als aktive Elemente im Bereich der Mikroaktorik eingesetzt werden können.



**Literatur:****A**

[Aal10]

I. Aaltio, O. Söderberg, Y. L. Ge, S. P. Hannula. "Long-Term Cyclic Loading of 10M Ni-Mn-Ga Alloys". *Materials Science Forum*, Vol. 684, p. 203-214, May. 2011.

[Ayu99]

A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R.M. Nieminen. "Structural properties of magnetic Heusler alloys". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, p. 2017-2026, 1999.

**B**

[Bac10]

A. Backen, S. R. Yeduru, M. Kohl, S. Baunack, A. Diestel, B. Holzapfel, L. Schultz, S. Fähler. "Comparing properties of substrate-constrained and freestanding epitaxial Ni-Mn-Ga films". *Acta Materialia* 58, p. 3415–3421, 2010.

[Bac13]

A. Backen, S. Kauffmann-Weiss, C. Behler, A. Diestel, R. Niemann, A. Kauffmann, J. Freudenberger, L. Schultz, and S. Fähler. "Mesoscopic twin boundaries in epitaxial Ni-Mn-Ga films". 2013.

[Bro99]

P. J. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, K.-U. Neumann, K. R. A. Ziebeck. "Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni<sub>2</sub>MnGa". *Journal of Physics: Condensed Matter* vol. 11, p. 4715, 1999.

[Bro02]

P.J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck. "The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compounds Ni<sub>2</sub>MnGa". *J. Phys.: Condens. Mater*, p. 10159, 14, 2002.

[Bro04]

P. J. Brown, B. Dennis, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K. U. Neumann, L. M. Justham, and K. R. A. Ziebeck. "Stability of martensitic domains in the ferromagnetic alloy Ni<sub>2</sub>MnGa: a mechanism for shape memory behaviour". *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. 65, 2004.

[Bue63]

W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, R. C. Wiley. "Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition Ti-Ni". J. Appl. Phys., vol. 34, p. 1475, 1963.

[Bus09]

J. Buschbeck, R. Niemann, O. Heczko, M. Thomas, L. Schultz, S. Fähler. "In situ studies of the martensitic transformation in epitaxial Ni-Mn-Ga films". Acta Materialia 57, p. 2516–2526, 2009.

## C

[Che99]

V. A. Chernenko. "Compositional instability of b-phase in Ni-Mn-Ga alloys". Scripta Materialia 40, p. 523, 1999.

[Che03]

V. A. Chernenko, V. L'vov, J. Pons, E. Cesari. "Superelasticity in high-temperature Ni-Mn-Ga alloys". Journal of Applied Physics 93, p. 2394, 2003.

[Chm08]

M. Chmielus, V.A. Chernenko, W.B. Knowlton, G. Kostorz, and P. Muellner. "Training, constraints, and high-cycle magneto-mechanical properties of Ni-Mn-Ga magnetic shape-memory alloys". Eur. Phys. J. Special Topics 158, 79–85, 2008.

[Chm11]

M. Chmielus, I. Glavatsky, J.-U. Hoffmann, V. A. Chernenko, R. Schneider and P. Muellner. "Influence of constraints and twinning stress on magnetic field-induced strain of magnetic shape-memory alloys". Scripta Materialia, vol. 64, p. 888–891, 2011.

[Chi97]

S. Chikazumi. "Physics of Ferromagnetism". 2nd edition, Clarendon Press, Oxford ISBN 0198517769, 1997.

[Chu13]

R. Chulist, L. Straka, N. Lanska, A. Soroka, A. Sozinov, W. Skrotzki. "Characterization of mobile type I and type II twin boundaries in 10M modulated Ni-Mn-Ga martensite by electron backscatter diffraction". Acta Materialia 61, p. 1913–1920, 2013.

**D**

[Def11]

E. Defay. "Integration of Ferroelectric and Piezoelectric Thin Films: Concepts and Applications for Microsystems". ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc. 2011.

[Du93]

E. Du, T. De Lacherisserie. "Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity". CRC Press, 1993.

**E**

[Ebe10]

<https://www.mathworks.com/matlabcentral/profile/authors/502139-christoph-eberl>

[Enk02]

J. Enkovaara, A. Ayuela, L. Nordström, R. M. Nieminen. "Magnetic anisotropy in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ". Phys. Rev. B, vol. 65, p. 134422, 2002.

[Enk03]

J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela and R.M. Nieminen. "Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ". Phys. Rev. B 67, p. 212405, 2003.

[Ent08]

P. Entel, V. D. Buchelnikov, M. E. Gruner, A. Hucht, V. V. Khovailo, S. K. Nayak, and A. T. Zayak. "Shape Memory Alloys: A Summary of Recent Achievements". Materials Science Forum, vol. 583, p. 21, 2008.

[Eic09]

T. Eichhorn, G. Jakob. "Structural and Magnetic Properties of Epitaxial  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Thin Films". Materials Science Forum, vol. 635, p. 155-160, 2009.

**G**

[Gan08]

Y. Ganor, D. Shilo, T. W. Shield, R. D. James. "Breaching the work output limitation of ferromagnetic shape memory alloys". Appl. Phys. Lett. 93, p. 122509, 2008.

**H**

[Hec00]

O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko. "Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory Ni-Mn-Ga alloy". IEEE Trans. Magn., vol. 36, p. 3266, 2000.

[Hec03]

O. Heczko, L. Straka, K. Ullakko. "Relation between structure, magnetization process and magnetic shape memory effect of various martensites occurring in Ni-Mn-Ga alloys". J. de Physique IV, 112, p. 959-962, 2003.

[Hec03]

O. Heczko, L. Straka. "Magnetic properties of stress-induced martensite and martensitic transformation in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy". Materials Science and Engineering: Volume 378, Issues 1-2, p. 394-398, 25 July 2004.

## J

[Jaf71]

B. Jaffr, W.R. Cook Jr., H. Jaffe. "Piezoelectric Ceramics". Academic Press London and New York 1971.

[Jam98]

R. D. James and M. Wuttig. "Magnetostriction of martensite". Phi. Mag. A 77, p. 1273, 1998.

[Jia04]

C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, and H. Xu. "Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys". Acta Materialia 52, p. 2779-2785, 2004.

## K

[Kar06]

H.E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier. "Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy single crystals". Acta Materialia 54, p. 233-245, 2006.

[Kau10]

S. Kaufmann, U. K. Röblier, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz und S. Fähler. "Adaptive modulations of martensites". Physical Review Letters 104, 145702, 2010.

[Kau58]

L. Kaufman and M. Cohen. "Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations". Progress in Metal Physics, vol. 7, p. 165, 1958.

[Kohl09]

M. Kohl, S. Reddy, F. Khelifaoui, B. Krevet, A. Backen, S. Fähler, T. Eichhorn, G. Jakob, A. Mecklenburg. "Recent Progress in FSMA Microactuator Developments". Materials Science Forum, vol. 635, p. 145-154, 2009.

[Kos01]

G. Kostorz. "Phase Transformations in Materials". Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

[Kay28]

S. Kaya. "On the Magnetisation of Single Crystals in Iron". Science Report Tohoku University 17, 639, 1928.

[Kak00]

T. Kakeshita, et al. "Giant magnetostriction in an ordered Fe<sub>3</sub>Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation". Appl. Phys. Lett. 77, p. 1502–1504, 2000.

[Kho05]

V. V. Khovaylo, V. D. Buchelnikov, R. Kainuma, V. V. Koledov, M. Ohtsuka, V. G. Shavrov, T. Takagi, S. V. Taskaev and A. N. Vasiliev. "Phase transitions in Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga with a high Ni excess". Phys. Rev. B 72, 224408, 2005.

[Kha91]

A. G. Khachatryan, S. M. Shapiro, and S. Semenovskaya "Adaptive phase formation in martensitic transformation". Phys. Rev. B, vol. 43, p. 10832, 1991.

[Kre12]

B. Krevet, V. Pinneker, M. Kohl. "A magnetic shape memory foil actuator loaded by a spring". Smart Mater. Struct. 21, 2012

## L

[Lan04]

N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko und V. K. Lindroos. "Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys". Journal of Applied Physics 95, 8074, 2004.

[Lik00]

A. A. Likhachev and K. Ullakko. "Quantitative Model of Large Magneto strain Effect in Ferromagnetic Shape Memory Alloys". EPJ direct, vol. 1, p. 1, 2000.

[Lik00]

A. A. Likhachev and K. Ullakko. "Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni–Mn–Ga shape memory alloy". *Phys. Lett. A* 275, p.142, 2000.

[Lik04]

A. A. Likhachev, A. Sozinov and K. Ullakko. "Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in Ni–Mn–Ga". *Mater. Sci. Eng. A* 378, p. 513–518, 2004.

[Liu04]

G. Liu, J. Chen, Y. Cui, Z. Liu, M. Zhang, G. Wu, E. Brück, F. Boer, F. Meng, Y. Li, and J. Qu. "Characterization of preferential orientation of martensitic variants in a single crystal of NiMnGa". *Solid State Communications* vol. 130, p. 687, 2004.

[Liu09]

J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D. J. Sellmyer. "Nanoscale Magnetic Materials and Applications". Springer Science+Business Media, LLC 2009.

## M

[Mar03]

M. A. Marioni, R. C. O'Handley und S. M. Allen. "Pulsed magnetic field-induced actuation of Ni-Mn-Ga single crystals". *Applied Physics Letters* 83, p.3966, 2003.

[Ma00]

Y. Ma, S. Awaji, K. Watanabe, M. Matsumoto, N. Kobayashi. "X-ray diffraction study of the structural phase transition of Ni<sub>2</sub>MnGa alloys in high magnetic fields". *Solid State Communications* 113, p.671, 2000.

[Mar92]

V.V. Martynov, and V.V. Kokorin "The crystal structure of thermally and stress induced martensites in Ni-Mn-Ga single crystals" *Journal De Physique* Iv, p. 739-749, 2, 1992.

[Mal14]

R. A. Malik, J-K. Kang, A. Hussain, C-W. Ahn, H-S. Han and J-S. Lee. "High strain in lead-free Nb-doped Bi<sub>1/2</sub>(Na<sub>0.84</sub>K<sub>0.16</sub>)<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>–SrTiO<sub>3</sub> incipient piezoelectric ceramics". *Applied Physics Express* 7, 061502, 2014.

[Mec05]

A. Mecklenburg, S. Fiechter, H. Nabein, R. Schneider. "patent DE102004018664A1".

## N



[Niem12]

R. Niemann, U.K. Röbler, M.E. Gruner, O. Heczko, L. Schultz, S. Fähler. "The role of adaptive martensite in magnetic shape memory alloys" *Advanced Engineering Materials*, vol. 14, Issue 8, p. 562–581, 2012.

## O

[Ola08]

A. G. Olabi, A. Grunwald, "Design and applications of magnetostrictive materials". *Materials & Design*, vol. 29, p. 469-483, 2008.

[Oss14]

H. Ossmer, F. Lambrecht, M. Gültig, C. Chluba, E. Quandt, M. Kohl. "Evolution of temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling". *Acta Materialia*, vol. 81, p. 9–20, 2014.

[Ots98]

K. Otsuka, C.M. Wayman. "Shape Memory Materials". Cambridge University Press, 1998.

[Ove99]

R. W. Overholser, M. Wuttig, and D. A. Neumann. "Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys" *Scripta Materialia*, vol. 40, p. 1095, 1999.

## P

[Pon08]

J. Pons, et al. "Ferromagnetic SMA's: Alternatives to Ni-Mn-Ga". *Mat. Sci. Eng. A* 481, 57, 2008.

[Pon00]

J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari. "Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys". *Acta Materialia*, 48, p. 3027-3028, 2000.

[Pon05]

J. Pons, R. Santamarta, V.A. Chernenko, E. Cesari " Long-period martensitic structures of Ni-Mn-Ga alloys studied by high-resolution transmission electron microscopy" *Journal of Applied Physics*, vol. 97, 083516, 2005.

[Pin12]

V. Pinneker, R. Yin, C. Eberl, A. Sozinov, Y. Ezer, M. Kohl. "Evolution of local strain bands of different orientation in single crystalline Ni–Mn–Ga foils under tension". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, p. 358–361.

[Pin14]

V. Pinneker, M. Gueltig, A. Sozinov, M. Kohl. "Single phase boundary actuation of a ferromagnetic shape memory foil". *Acta Materialia* 64, p. 179–187, 2014.

## R

[Ren97]

X. Ren, K. Otsuka. "Origin of the rubber-like behavior in metal alloys" *Nature*, vol. 389, p. 579, 1997.

## S

[Sab84]

T. Saburi, M. Yoshida and S. Nenno. "Deformation-behavior of shape memory Ti-Ni alloy crystals". *Scripta Metallurgica* vol. 18, p. 363-366, 1984.

[Soz02]

A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko "Giant magnetic-field induced strain in Ni-Mn-Ga seven-layered martensitic phase". *Applied Physics Letters* 80, p. 1746, 2002.

[Soz02]

A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, V.K. Lindroos. "Crystal structure, magnetic anisotropy and mechanical properties of seven-layered martensite in Ni-Mn-Ga". *Smart Structures and Materials*, p. 195-205, 4699, 2002.

[Soz13]

A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka and W. Zou. "12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite". *Appl. Phys. Lett.* 102, 021902, 2013.

[Söd05]

O. Söderberg, Y. Ge, A. Sozinov, S.-P. Hannula, and V. K. Lindroos. "Recent breakthrough development of the magnetic shape memory effect in Ni-Mn-Ga alloys". *Smart Materials and Structures*, vol. 14, S223, 2005.

[Str03]

L. Straka and O. Heczko. "Magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga martensites". *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 8636, 2003.

[Str03]

L. Straka and O. Heczko. "Superelastic response of Ni–Mn–Ga martensite in magnetic fields and a simple model" *IEEE Trans. Magn.* 39, 3402, 2003.

[Str04]

L. Straka, O. Heczko, and K. Ullakko. "Investigation of magnetic anisotropy of NiMnGa seven-layered orthorhombic martensite". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272-276, p. 2049–2050, 2004.

[Str11]

L. Straka, O. Heczko, H. Seiner, N. Lanska, J. Drahokoupil, A. Soroka, S. Fähler, H. Hänninen, A. Sozinov. "Highly mobile twinned interface in 10 M modulated Ni–Mn–Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice". *Acta Materialia* 59, p. 7450–7463, 2011.

[Sut86]

M.A. Sutton, C. Mingqi, W.H. Peters, Y.J. Chao, S.R. McNeill *Image Vision Comput.*, vol. 4, p. 143–150, 1986.

## T

[Tic99]

R. Tickle and R. James. "Magnetic and magnetomechanical properties of Ni<sub>2</sub>MnGa". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 195, p. 627, 1999.

[Tho09]

M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, Y.W. Lai, J. McCord, S. Kaufmann, L. Schultz, S. Fähler. "Stray-Field-Induced Actuation of Free-Standing Magnetic Shape-Memory Films". *Advanced Materials*, vol. 21, p. 3708–3711, 2009.

## U

[Ull96]

K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. OHandley and V. V. Kokorin. "Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals". *Applied Physics Letters* 69, p. 1966, 1996.

## V

[Vas99]

---

A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi and J. Tani. "Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ". Phys. Rev. B 59, p. 1113, 1999.

[Vas03]

A. N. Vasil'ev, V. D. Buchel'nikov, T. Takagi, V. V. Khovailo, E. I. Estrin. "Physics Uspekhi". 46(6), p. 559–588, 2003.

## W

[Web84]

P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak. "Magnetic order and phase transformation in  $Ni_2MnGa$ " Philos. Mag. B, vol. 49, 1984.

[Wut01]

M. Wuttig, J. Li and C. Craciunescu. "A new ferromagnetic shape memory alloy system". Scr. Mater., vol. 44, p. 2393–2397, 2001.

[Wil73]

K. Wilke. "Kristallzuchtung". VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: 1973.

## Y

[Yan13]

Y. Yan, K-H Cho, D. Maurya, A. Kumar, S. Kalinin, A. Khachaturyan and S. Priya. "Giant energy density in [001]-textured  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  piezoelectric ceramics". Appl. Phys. Lett. vol. 102, 042903, 2013.

[Yed12]

S.R.Yeduru, C. Kübel, D. Wang, T. Scherer, S. Fähler, L. Schultz, M. Kohl. "Microstructure of free-standing epitaxial Ni–Mn–Ga films before and after variant reorientation". Scr. Mater., vol. 66, p. 566–569, 2012.

